

A

JP10265766  
COMPOSITION AND SLURRY USEFUL FOR METAL CHEMICAL MECHANICAL  
POLISHING(CMP)

CABOT CORP

Inventor(s): GRUMBINE STEVEN K STREINZ CHRISTOPHER C ; MUELLER BRIAN L

Application No. 09324153, Filed 19971126, Published 19981006

Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having no potential integrated circuit-contaminating substances per se, capable of providing high-speed abrasion, and stable and active for a long period after its preparation, by including oxidizing agent(s) and catalyst(s).

SOLUTION: This composition contains (A) at least one kind of oxidizing agent and (B) at least one kind of catalyst having multiple oxidative sites. Preferably, the component A has a higher electrochemical potential than that necessary for oxidizing the component (B), and is an organic per-compound, inorganic per-compound, non-per compound including a bromate, a chlorate, an iodate and a cerium (IV) compound, or a mixture thereof, specifically, being about 0.1-50 wt.% hydrogen peroxide, and the component B is preferably metallic catalyst(s), specifically, 0.01-about 0.5 wt.% ferric nitrate.

??

Int'l Class: C09K00314; B24B03700 C09K01304 C09K01304 C09K01306 H01L021304

Priority: US 96 753482 19961126 ; US 97 827918 19970408 ; US 97 891468 19970711

MicroPatent Reference Number: 000265592

COPYRIGHT: (C) 1998JPO

6

- (19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)  
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)  
(11) 【公開番号】 特開平 10-265766  
(43) 【公開日】 平成 10 年 (1998) 10 月 6 日  
(54) 【発明の名称】 金属の CMP に有用な組成物及びスラリー  
(51) 【国際特許分類第 6 版】

C09K 3/14 550

B24B 37/00

C09K 13/04 101

102

13/06 101

H01L 21/304 321

【F I】

C09K 3/14 550 M

550 D

B24B 37/00 H

C09K 13/04 101

102

13/06 101

H01L 21/304 321 P

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 4 8

【出願形態】 O L

【外国語出願】 有

【全頁数】 4 4

(21) 【出願番号】 特願平 9-324153

(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 11 月 26 日

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 潜在的集積回路汚染物が本質的になく、研磨が  
高速度である新しい CMP スラリー、および組成物とス  
ラリーが調整された後長期に亘って安定で活性である新  
規な CMP スラリー及び組成物を提供する。

【解決手段】 多酸化状態を有する 1 つ以上の触媒と 1 つ  
以上の安定剤を含有する化学的機械的研磨用前駆体組成  
物であって、基体から金属層を除くのに使用するに先立  
って酸化剤を混合するとき有用である組成物。また、基  
体から金属を除くための研磨剤又は研磨剤パッドと組み  
合わせたとき有用である組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次のものを含む化学的機械的研磨用組成物：少なくとも1つの酸化剤；及び多酸化部位を有する少なくとも1つの触媒。

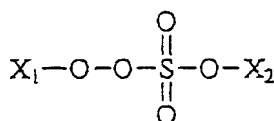
【請求項2】 前記酸化剤が前記触媒を酸化するに必要な電気化学的ポテンシャルより大きな電気化学的ポテンシャルを有する請求項1の化学的機械的研磨用組成物。

【請求項3】 前記酸化剤が有機パー化合物（per compound）、無機パー化合物、並びに臭素酸塩、塩素酸塩、ヨウ素酸塩、及びセリウム（IV）化合物を包含する非パー化合物、又はこれらの混合物である請求項1又は2の化学的機械的研磨用組成物。

【請求項4】 前記酸化剤が一過硫酸塩、過硫酸、パーオキシド、パーヨウ素酸又はこれらの混合物である請求項1～3のいずれか1項の化学的機械的研磨用組成物。

【請求項5】 前記酸化剤が次式で示される少なくとも1つの一過硫酸塩を含有する酸化剤：

【化1】



（ここに、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ個別にH、Si（ $\text{R}'$ ）、NH、N（ $\text{R}''$ ）、及びアルカリ土類金属、例えばLi、Na、Kであり；ここに $\text{R}'$  は炭素原子数1～10又はそれ以上のアルキル基であり；そしてここに $\text{R}''$  はH、アルキル基、アリール基、又はこれらの混合物である）。

【請求項6】 約0.5～約20wt%の一過硫酸塩を含む請求項4又は5の化学的機械的研磨用組成物。

【請求項7】 約1～約20wt%の $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ を含む請求項4～6のいずれか1項の化学的機械的研磨用組成物。

【請求項8】 次のものを含有する化学的機械的研磨用前駆体組成物：多酸化部位を有する少なくとも1つの触媒及び少なくとも1つの安定剤の混合物の生成物。

【請求項9】 次のものを含有する化学的機械的研磨用組成物：少なくとも1つの酸化剤；及び多酸化部位を有する少なくとも1つの触媒及び少なくとも1つの安定剤の混合物の生成物。

【請求項10】 前記安定剤が、有機酸、無機酸、ニトリル、又はこれらの混合物である、請求項8又は9の組成物。

【請求項11】 前記安定剤が、燐酸、フタル酸、くえん酸、マロン酸、ホスホン酸、シュウ酸、アジピン酸、ベンゾニトリル、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項8～10のいずれか1項の組成物。

【請求項12】 前記安定剤が、触媒あたり約0イクイバレント～触媒あたり約3イクイバレントのシュウ酸、

及び約0.2～約1.0wt%のアジピン酸の混合物である、請求項8～11のいずれか1項の組成物。

【請求項13】 前記安定剤が、触媒あたり約2イクイバレント～触媒あたり約15イクイバレントのマロン酸である、請求項8～11のいずれか1項の組成物。

【請求項14】 前記安定剤が触媒あたり約3イクイバレント～約3.0wt%のフタル酸である請求項8～11のいずれか1項の組成物。

【請求項15】 前記酸化剤が有機化合物、無機化合物、又はこれらの混合物である請求項9～14のいずれか1項の組成物。

【請求項16】 前記酸化剤が約0.1～約50wt%の過酸化水素である、請求項1～7及び9～15のいずれか1項の組成物。

【請求項17】 前記酸化剤が約0.5～約10wt%の過酸化水素である、請求項1～7及び9～16のいずれか1項の組成物。

【請求項18】 前記触媒が金属触媒である請求項1～17のいずれか1項の組成物。

【請求項19】 前記金属触媒が、多酸化部位を有するAg、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Mn、Nb、Ni、Os、Pd、Ru、Sn、Ti、V又はこれらの混合物である請求項18の組成物。

【請求項20】 前記金属触媒が、多酸化部位を有する鉄、銅、銀、及びこれらのいずれかの組み合わせである請求項19の組成物。

【請求項21】 前記触媒が、多酸化部位を有する無機鉄化合物及び有機鉄化合物からなる群から選ばれる鉄触媒である請求項1～20のいずれか1項の組成物。

【請求項22】 前記触媒が硝酸第2鉄である請求項1～21のいずれか1項の組成物。

【請求項23】 前記鉄触媒が、0.01～約0.5wt%の硝酸第2鉄である請求項22の組成物。

【請求項24】 約0.001～約2.0wt%の触媒を含む請求項1～22のいずれか1項の組成物。

【請求項25】 約0.005～約0.2wt%の触媒を含む請求項1～22及び24のいずれか1項の組成物。

【請求項26】 前記酸化剤が過酸化水素であり、前記触媒が約0.01～約0.5wt%の鉄触媒である請求項1～4及び9～24のいずれか1項の組成物。

【請求項27】 前記酸化剤が一過硫酸塩であり、前記触媒が約0.05～約1.0wt%の鉄触媒である請求項1～7及び9～24のいずれか1項の組成物。

【請求項28】 更に研磨材を含む請求項1～27のいずれか1項の組成物。

【請求項29】 前記研磨材が少なくとも1つの金属酸化物である請求項1～28のいずれか1項の組成物。

【請求項30】 前記金属酸化物研磨材が、アルミナ、セリア、ゲルマニア、シリカ、チタニア、ジルコニア、

及びこれらの混合物を含む群から選ばれる請求項1～29のいずれか1項の組成物。

【請求項31】 前記研磨材が金属酸化物の水性分散液である請求項1～30のいずれか1項の組成物。

【請求項32】 前記金属酸化物研磨材が、粒度分布約1.0  $\mu\text{m}$ 未満で、平均凝結直径が約0.4  $\mu\text{m}$ 未満である金属酸化物凝結体からなる請求項1～31のいずれか1項の組成物。

【請求項33】 前記金属酸化物研磨材が、一次粒子直径が0.400  $\mu\text{m}$ 未満で、表面積が約10  $\text{m}^2/\text{g}$ ～約250  $\text{m}^2/\text{g}$ である分離した個別の金属酸化物球からなる、請求項1～32のいずれか1項の組成物。

【請求項34】 前記研磨材が約5  $\text{m}^2/\text{g}$ ～約430  $\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する請求項1～33のいずれか1項の組成物。

【請求項35】 前記研磨材が約30  $\text{m}^2/\text{g}$ ～約170  $\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する請求項1～34のいずれか1項の組成物。

【請求項36】 前記研磨材が沈降研磨材又はヒュームド研磨材である請求項1～35のいずれか1項の組成物。

【請求項37】 前記研磨材が、沈降シリカ、ヒュームドシリカ又はヒュームドアルミナである請求項1～36のいずれか1項の組成物。

【請求項38】 次のものを含む請求項1の化学的機械的研磨用組成物：研磨材；鉄触媒；及び約1.0～約10.0 wt%の、過酸化水素及び一過硫酸塩からなる群から選ばれる酸化剤、但しここに、前記酸化剤が過酸化水素であるときは、前記スラリーは約0.01～約0.05 wt%の硝酸第2鉄を含み、前記酸化剤が一過硫酸塩であるときは、前記スラリーは約0.1～約0.5 wt%の硝酸第2鉄触媒を含む。

【請求項39】 次のものを含む化学的機械的研磨用スラリー：約1.0～約15.0 wt%のシリカ；約0.1～約0.5 wt%の硝酸第2鉄触媒；及び約1.0～約10.0 wt%の一過硫酸塩。

【請求項40】 次のものを含む化学的機械的研磨用スラリー：約1.0～約15.0 wt%のシリカ；約0.01～約0.05 wt%の硝酸第2鉄触媒；及び約1.0～約10.0 wt%の過酸化水素。

【請求項41】 次のものを含む化学的機械的研磨用スラリー：約3.0～約7.0 wt%のシリカ；約0.01～約0.05 wt%の硝酸第2鉄触媒；及び約0.5～約10.0 wt%の過酸化水素と、触媒あたり約2イクイバレント～触媒あたり約15イクイバレントのマロン酸。

【請求項42】 前記シリカが、表面積約120  $\text{m}^2/\text{g}$ ～約200  $\text{m}^2/\text{g}$ を有する請求項41のスラリー。

【請求項43】 約3.0～約7.0 wt%のシリカ、及び約0.01～約0.05 wt%の硝酸第2鉄触媒

と、触媒あたり約2イクイバレント～触媒あたり約15イクイバレントのマロン酸の混合物の生成物を含む化学的機械的研磨用前駆体組成物。

【請求項44】 次の工程を含む少なくとも1つの金属層を有する基体の研磨方法：

(a) 請求項8、10～14、18～25、29～37及び43のいずれか1項の組成物と、脱イオン水とを混合して、化学的機械的研磨用前駆体を作る工程；

(b) 工程(a)の化学的機械的研磨用前駆体と酸化剤とを混合して化学的機械的研磨用スラリーを作る工程；

(c) 前記基体に化学的機械的研磨用スラリーを適用する工程；及び

(d) パッドを前記基体と接触させ、このパッドを前記基体に関して動かすことによって基体から前記金属層の少なくとも一部を取り除く工程。

【請求項45】 次の工程を含む少なくとも1つの金属層を有する基体の研磨方法：

(a) 請求項1～7及び9～42のいずれか1項の化学的機械的研磨用組成物と、脱イオン水とを混合して、化学的機械的研磨用スラリーを作る工程；

(b) 前記基体に化学的機械的研磨用スラリーを適用する工程；及び

(c) パッドを前記基体と接触させ、このパッドを前記基体に関して動かすことによって基体から前記金属層の少なくとも一部を取り除く工程。

【請求項46】 前記基体がタングステン含有金属層を有し、ここに少なくとも一部のタングステン層を工程

(c)で除く、請求項44又は45の方法。

【請求項47】 前記基体が更にチタン及び／又は窒化チタン金属層を有し、ここに少なくとも一部の窒化チタン層を工程(c)で除く、請求項44～46のいずれか1項の方法。

【請求項48】 次のものを含む化学的機械的研磨用組成物多パッケージ系(multi-package system)：

(a) 請求項8、10～14、18～25、29～37及び43のいずれか1項の組成物を含む第1の容器；及び

(b) 酸化剤を含む第2の容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、少なくとも1つの酸化剤及び触媒を含む化学的機械的研磨用組成物に関する。この化学的機械的研磨用組成物は、半導体の製造に関連した金属層及び薄膜を研磨するために、単独で又は他の化学物質及び研磨材と組み合わせ、有用である。より詳細には、本発明は、前記複数の層又は膜がタングステンで、他の層又は薄膜がチタン又は窒化チタンのようなチタン含有合金からなる薄膜である多重の金属の層及び薄膜を研磨するのに特に適合された化学的機械的研

磨用スラリーに関する。この発明は、少なくとも1つの酸化剤、少なくとも1つの触媒、及び少なくとも1つの安定剤を含む化学的機械的研磨用組成物にも関する。最後に、本発明は、後に使用の時点で酸化剤と混合され得る化学的機械的研磨用前駆体組成物に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】集積回路は、シリコン基体中又はその上に形成された何百万もの能動デバイスで作られている。当初は相互に分離されているこの能動デバイスは、統合されて能動回路及び成分を形成する。このデバイスは周知の多レベル相互接続の使用によって相互接続される。相互接続構造体は、通常、第1の層の金属被膜 (metalization)、相互接続層、第2のレベル (level) の金属被膜、及び場合によっては第3及びその後のレベルの金属被膜を有する。中間レベルの誘電体、例えばドーブされた及びドーブされていない二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) は、シリコン基体又はウェル (well) 中の金属被膜の異なったレベルを電気的に絶縁するために使用される。異なった相互接続レベルの間の前記電氣的接続は、金属被覆したビア (vias) によって行われる。米国特許No. 4789648 (この内容をここに援用して明細書の記載に含める) は、絶縁膜中の多金属被覆層及び金属被覆したビアを調製する方法を記載している。同様な方法で、金属接点、ウェル中に形成した相互接続レベル及びデバイスの間の電氣的接続を形成するために使用される。前記金属ビア及び接点は一般にタングステンで充填され、一般に窒化チタン (TiN) 及び/又はチタンのような接着層を用いてタングステン金属層のような金属層を  $\text{SiO}_2$  に接着する。接点レベルにおいて、前記接着レベルはタングステン及び  $\text{SiO}_2$  が反応するのを防ぐための拡散角膜として作用する。

【0003】1つの半導体製造方法において、金属被覆されたビア又は接点は、ブランケットな (blanket) タングステン被着及びその後の化学的機械的研磨用 (CMP) 工程によって形成される。典型的な方法において、レベル間誘電体 (interlevel dielectric) (ILD) を通って相互接続ライン (lines) まで又は半導体基体までビアホール (via holes) がエッチングされる。次に、前記ILD上に窒化チタン及び/又はチタンのような薄い接着層がILD上に一般に形成され、エッチングされたビアホール中に方向づけされる。次いで、タングステン膜が、前記接着層の上で前記ビア中にブランケット被着される。前記被着は前記ビアホールがタングステンで充填されるまで継続される。最後に、過剰の金属は化学的機械的研磨 (CMP) によって除かれ金属ビアが形成される。ILD'sの製造及び/又はCMPの製造方法が、米国特許No. 4671851及び4944836に開示されている。

【0004】典型的な化学的機械的研磨方法において、前記基体は回転研磨パッドと直接接合するように置かれる。キャリアー (carrier) が、前記基体の後ろ側に対して圧力をかける。研磨過程にの間、前記パッド及びテーブルは回転され、一方下方向の力が前記基体の背中に対して維持される。通常「スラリー」と呼ばれる研磨及び化学的反應性の溶液は、研磨の間パッドの上に堆積される。研磨されるフィルムと化学的に反応することによって、前記スラリーは前記研磨過程を開始する。スラリーが前記ウェーハー/パッド界面に提供される間、前記研磨過程は、基体に関してパッドの回転運動によって促進される。前記絶縁体上の望みの膜が除かれるまで、研磨はこのようにして継続される。

【0005】前記スラリーの組成は、CMPステップにおいて重要なファクターである。酸化剤、研磨材、及び他の有用な添加剤の選択に依存して、前記研磨用スラリーは、表面の欠陥 (imperfections)、欠陥 (defects)、腐食、及び浸食を最小にする一方、望みの速度で金属層に対する効果的な研磨を提供するように仕立てることができる。更に、前記研磨スラリーは、現在の集積回路技術において使用される薄膜物質、例えばチタン、窒化チタン等に、制御された研磨選択性を提供するのに使用できる。

【0006】典型的には、CMP研磨スラリーは、酸化性水性媒体中に懸濁された研磨材料、例えばシリカ又はアルミナを含む。例えば、Yu等に与えられた米国特許No. 5244523は、下に横たわる絶縁層を殆ど除去することなく、予言できる速度でタングステンを除去するのに有用な、アルミナ、過酸化水素、及び水酸化カリウム又は水酸化アンモニウムを含むスラリーを報告している。Yu等に与えられた米国特許No. 5209816は、水性媒体中の過塩素酸、過酸化水素及び固体研磨材料を含むスラリーを開示している。Cadien及びFellerに与えられた米国特許No. 5340370は、約0.1Mのフェリシアン化カリウム、約5wt%のシリカ及び酢酸カリウムを含むタングステン研磨スラリーを開示している。酢酸は、pHを約3.5に緩衝するために加えられる。

【0007】現在入手可能なCMPスラリーは、高濃度の溶解されたイオン性金属成分を含んでいる。その結果、前記研磨された基体は、荷電された種を中間層中に吸着することにより汚染され得る。これらの種は、マイグレートし、ゲート及び接点でのデバイスの電氣的性質を変化させ、 $\text{SiO}_2$  層の誘電性を変化させ得る。これらの変化は、時間と共に集積回路の信頼性を減らし得る。それ故、ウェーハーを、非常に低濃度の移動性金属イオンを有する高純度化学物質にのみ暴露するのが望ましい。

【0008】公知のように、非金属酸化剤は一般に低タングステン研磨速度であるという欠点を有する。タング

ステンを高速度で研磨するのが困難であるから、この研磨ステップは被着したタングステン層の最後の痕跡を除くには長時間をかけなければならない。研磨ステップを長引かせるのは、層タングステン $\text{SiO}_2$ を、過剰研磨及び望ましくない浸食に曝す。この浸食は、その後のホトリソグラフィ工程の間、高分解線を印刷するのを一層困難にし、ウェーハの不合格品の数を増す。更に、長い研磨工程は、IC製造プラントのスループットを減らし、得られるICのコストを増す。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】それ故、潜在的集積回路汚染物が本質的になく、かつ研磨が高速度である新しいCMPスラリーが必要である。更に、組成物及びスラリーが調製された後長期に亘って安定で活性である新規なCMPスラリー及び組成物が必要である。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】概して約3000ppm未満の金属又は金属イオンを含む点で本質的に金属のない単一の化学的機械的研磨用組成物に、本発明は向けられている。そのような金属のない化学的機械的研磨用組成物は、CMPスラリー中の金属及び金属汚染物の存在が原因となる欠陥の少ない研磨された基体を製造するであろう。

【0011】更に、本発明の化学的機械的研磨用組成物は、タングステン、チタン、及び窒化チタン層を高速度で研磨することができる。

【0012】本発明はまた、その非常に少ない金属含量の故に、廃棄物処理問題を提示することの比較的少ない化学的機械的研磨用組成物である。

【0013】更に、本発明は、最小の不純物欠陥で非常に高速度でのタングステン研磨が可能で、一旦使用した後容易に処理できる、技術水準の、化学的機械的研磨用組成物である。

【0014】本発明はまた、長い貯蔵寿命を有する化学的機械的研磨用スラリー及び組成物である。

【0015】本発明の他の態様は、酸化剤を欠き、後に使用に先立って酸化剤と組み合わせられて、有用なCMPスラリーを与える化学的機械的研磨用前駆体組成物である。

【0016】更に、本発明は、集積回路中の複数の金属層を研磨するためのスラリー中で本発明の化学的機械的研磨用組成物を使用するための方法に向けられている。

【0017】1つの態様において、本発明は酸化剤及び多酸化状態を有する少なくとも1つの触媒を含む化学的機械的研磨用組成物である。

【0018】他の態様において、本発明は、研磨材、硝酸第2鉄、並びに過酸化水素及び一過硫酸塩からなる群から選ばれる約1.0～約10.0wt%の酸化剤を含む化学的機械的研磨用スラリーである。前記酸化剤が過酸化水素であるときは、前記スラリーは約0.01～約

0.05wt%の硝酸第2鉄を含む。前記酸化剤が一過硫酸塩であるときは、前記スラリーは0.1～約0.5wt%の硝酸第2鉄を含む。

【0019】他の態様において、本発明は、少なくとも1つの酸化剤及び多酸化状態の少なくとも1つの触媒と少なくとも1つの安定剤の混合物の生成物を含む化学的機械的組成物である。この組成物は、タングステンを含む基体を研磨するCMP法において最も有用である。

【0020】更に他の態様において、本発明は、少なくとも1つの金属層を有する基体を研磨する方法であり、この方法は、少なくとも1つの研磨材、少なくとも1つの酸化剤、多酸化状態を有する少なくとも1つの触媒及び脱イオン水を混合することによりCMPスラリーを調製する工程を含む。次に、前記CMPスラリーを前記基体に適用し、パッド(pad)を前記基体と接触させることにより、前記金属層の少なくとも一部を前記基体から除く。この態様において、ここに記載したCMP前駆体組成物も使用することができる。

【0021】更に他の態様において、本発明は、タングステン層を有する基体を研磨する方法である。この方法を達成するには、約1.0～約15.0wt%のシリカ、約0.01～約1.0wt%の硝酸第2鉄、約0.50～約10.0wt%の、過酸化水素、一過硫酸塩及びこれらの混合物からなる群から選ばれる酸化剤、並びに脱イオン水を調製する。次に、この化学的機械的研磨用スラリーを前記基体に適用し、パッドを基体と接触させ、前記基体に関してこのパッドを運動させることによりタングステン層の少なくとも一部を前記基体から除く。

【0022】また、化学的機械的研磨用スラリーを調製するのに有用な多パッケージ系(multi-package system)が開示されている。この多パッケージ系は、少なくとも1つの酸化剤を収容する第1の容器、及び多酸化状態を有する少なくとも1つの触媒を収容する第2の容器を包含する。

#### 【0023】

【発明の実施の形態】本発明は、少なくとも1つの酸化剤、及びこの酸化剤と基体の金属層との間の化学反応を促進する少なくとも1つの触媒を含む化学的機械的研磨用組成物に関する。この化学的機械的研磨用組成物は、シリコン基体、TFT-LCDガラス基体、GaAs基体、並びに集積回路、薄膜、多レベル半導体、及びウェーハに関連した他の基体を含む群から選ばれる基体と関連する少なくとも1つの金属層を研磨するのに使用される。特に、本発明の化学的機械的研磨用スラリーは、タングステン、チタン、及び窒化チタンの1又はそれ以上を含む基体を、一工程、多金属層化学的機械的研磨プロセスにおいて研磨に使用したとき、優れた研磨性能を示すことを見いだした。

【0024】本発明の種々の好ましい態様の詳細を述べ

る前に、ここで用いる幾つかの用語を定義する。「化学的機械的組成物」は、少なくとも1つの酸化剤及び少なくとも1つの触媒を含む組み合わせであって、多層金属被膜から1又はそれ以上の層の金属を除くための研磨パッドと共同して使用できるもののことを言う。

【0025】用語「化学的機械的研磨用スラリー（「CMPスラリー」）は、本発明の化学的機械的組成物と少なくとも1つの研磨材を含む本発明の他の有用な生成物を言う。このCMPスラリーは、半導体薄膜、集積回路薄膜を含むがこれらに限られないものを包含する多レベル金属被膜を研磨するのに、またCMPプロセスが有用な全ての他の膜、表面及び基体を研磨するのに有用である。

【0026】本発明の1つの態様は、研磨用途において金属層を酸化するのに有用な酸化剤及び触媒を含む化学的機械的組成物である。この化学的機械的組成物は、化学的機械的研磨用スラリーに添加して金属層を酸化し、その対応する酸化物又はイオンにするとときに有用である。例えば、この組み合わせは、例えばタングステンを酸化タングステンに、アルミニウムを酸化アルミニウムに、そして銅を酸化銅に酸化するのに使用することができる。ここに開示した前記酸化剤-触媒の組み合わせは、タングステン、チタン、窒化チタン、銅、アルミニウム並びにこれらの種々の混合物及び組み合わせを含む金属及び金属ベースの成分を研磨するために研磨パッドと共同して、CMPスラリー中に添加されるとき、又は単独で使用されるとき、有用である。

【0027】本発明の化学的機械的組成物は、前記触媒を酸化するのに必要な電気化学的ポテンシャルよりも大きい電気化学的ポテンシャルを有する少なくとも1つの酸化剤を含む。例えば、ヘキサアクア鉄触媒がFe(II)からFe(III)に酸化されるとき、標準水素電極に対して0.771ボルトより大きい電位を有する酸化剤が必要である。もしアクア銅錯体を使用されるとき、Cu(I)をCu(II)に酸化するために、標準水素電極に対して0.153ボルトより大きな電位を持った酸化剤が必要である。これらの電位は特別な錯体についてのみ言えることであって、本発明の組成物に配位子（錯化剤）のような添加剤を添加したとき、有用な酸化剤に変化することがある。

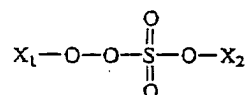
【0028】前記酸化剤は、好ましくは、無機又は有機のパー化合物（per-compound）である。Hawley's Condensed Chemical Dictionaryに定義されたパー化合物は、少なくとも1つのパーオキシ基（-O-O-）を有する化合物、又はその最高の酸化状態にある元素を含む化合物である。少なくとも1つのパーオキシ基を有する化合物の例は、過酸化水素及びその付加物、例えば尿素過酸化水素及びパーカーボネート、有機過酸化物、例えばベンゾイルパーオキシド、過酢酸、及びジ-tert-ブチルパ

ーオキシド、モノパースルフェイト（ $\text{SO}_5^{\cdot -}$ ）、ジパースルフェイト（ $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot -}$ ）、並びに過酸化ナトリウムを含む。その最高の酸化状態の元素を含む化合物の例は、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、過臭素酸、過臭素酸塩、過塩素酸、過塩素酸塩、過ほう酸、過ほう酸塩、及び過マンガ酸塩を含むがこれらに限られない。前記電気化学的ポテンシャルに適合する非パー化合物の例としては、臭素酸塩、塩素酸塩、クロム酸塩、ヨウ素酸塩、ヨウ素酸、及びセリウム(IV)化合物、例えば硝酸アンモニウムセリウムを含む。

【0029】最も好ましい酸化剤は、過酸化水素及びその付加物、及び一過硫酸塩である。一過硫酸塩は以下に示すように酸化性 $\text{SO}_5^{\cdot -}$ 基を有する化合物である：

【0030】

【化2】



【0031】（ここに、 $\text{X}_1$ 及び $\text{X}_2$ はそれぞれ独立に $\text{H}_1$ 、 $\text{Si}(\text{R}')_3$ 、 $\text{NH}_4$ 、 $\text{N}(\text{R}'')_4$ 及びアルカリ土類金属例えばLi、Na、K、等であり；ここに $\text{R}'$ は炭素原子数1~10又はそれ以上のアルキル基であり、またここに $\text{R}''$ はH、アルキル基、アリール基、又はこれらの混合物で、例えば $\text{NMe}_4$ 、 $\text{NBu}_4$ 、 $\text{NPh}_4$ 、 $\text{NMeBu}_3$ 、 $\text{NHEt}_3$ 等を含む）。一つの周知で好ましい種類の一過硫酸塩は、 $\text{KHSO}_5$ 、 $\text{KHSO}_4$ 及び $\text{K}_2\text{SO}_4$ の組み合わせである。この組み合わせはトリプル塩（triple salt）として知られている。

【0032】前記酸化剤は、全体の化学的機械的研磨用スラリー中に、約0.5~約50.0wt%の範囲の量で存在し得る。前記酸化剤は、前記スラリー中に、約0.5~約10.0wt%の範囲の量で存在するのが好ましい。

【0033】前記本発明の化学的機械的組成物は、少なくとも1つの触媒を含有する。この触媒の目的は、酸化される金属から電子を酸化剤に移送すること（又は同様に電気化学的電流を酸化剤から金属へ移送すること）である。選択された1又は複数の触媒は、金属、非金属、又はこれらの混合物であり得、この触媒は電子を酸化剤と金属基体表面の間で効率的に、及び迅速に動かすことができないからではない。好ましくは、この触媒は、多酸化状態を有する金属、例えばAg、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Mn、Nb、Ni、Os、Pd、Ru、Sn、Ti及びV（但しこれらに限られる訳ではない）の化合物から選ばれる。前記用語「多酸化状態」は、1又はそれ以上の負の電荷を電子の形で失う結果、増加することのできる原子価数を有する原子及び/又は化合物を言う。最も好ましい金属触媒は、Ag、Cu及びFeの化合物並びにこれらの混合物である。特に好ま

しいものは、鉄触媒、例えば鉄の無機塩、例えば（但しこれらに限られない）硝酸鉄（II又はIII）、硫酸鉄（II又はIII）、ハロゲン化鉄、例えばフッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物、並びに過塩素酸塩、過臭素酸塩及び過ヨウ素酸塩、並びに有機鉄（II又はIII）化合物、例えば（但しこれらに限られない）酢酸塩、アセチルアセトネート、くえん酸塩、グルコン酸塩、シュウ酸塩、フタル酸塩、及びコハク酸塩、並びにこれらの混合物である。

【0034】前記触媒は、前記化学的機械的研磨用組成物中に、約0.001～約2.0wt%で存在しうる。前記触媒は、前記化学的機械的研磨用組成物中に、約0.005～約0.5wt%で存在するのが好ましい。前記触媒は、前記組成物中に約0.01～約0.05wt%で存在するのが最も好ましい。この好ましい触媒負荷レベル、即ち、0.05wt%又はそれ未満で、非金属酸化剤、例えば過酸化水素、尿素過酸化水素又は一過硫酸塩が使用されるときは、前記化学的機械的研磨用組成物は、商業的に入手可能な硝酸第2鉄ベースのスラリーに較べて、本質的に金属及び「金属イオンがない」。

【0035】本発明の化学的機械的組成物中の触媒の量は、使用される酸化剤に基づいて変化しうる。好ましい酸化剤過酸化水素が、好ましい触媒、例えば硝酸第2鉄と組み合わせて使用されるときは、この触媒は好ましくはこの組成物中に約0.005～約0.20wt%（溶液中、約7～約280ppmのFe）の範囲の量で存在するであろう。この好ましい酸化剤が、一過硫酸塩のトリプル塩及び好ましい触媒であり、好ましい触媒、例えば硝酸第2鉄が使用されるときは、この触媒は、好ましくは、この組成物中に約0.05～約1.0wt%（溶液中約70～約1400ppmのFe）の範囲の量で存在するであろう。

【0036】本発明の化学的機械的研磨用スラリー中の触媒の濃度範囲は、全化合物のwt%として一般に報告する。ほんの少しの重量パーセントの触媒を含有する高分子量金属を有する化合物の使用は、本発明の触媒の範囲に属する。ここで用いる触媒なる用語は、前記触媒金属がその組成物（composition）中に10wt%未満の前記金属を含み、CMPスラリー中の前記金属触媒の濃度が全スラリー重量の約2～約3000ppmである化合物を包含する。

【0037】本発明の化学的機械的組成物は、少なくとも1つの研磨材と組み合わせて、CMPスラリーを製造してもよい。前記研磨材は、一般に金属酸化物研磨材である。前記金属酸化物は、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリア及びこれらの混合物を含む群から選ぶことができる。本発明のCMPスラリーは、好ましくは約1.0～約20.0wt%又はそれ以上の研磨材を含有する。しかしながら、本発明のCMPスラリーは約3.0～約7.0wt%の研磨材を含有

することが、より好ましい。

【0038】前記金属酸化物研磨材は、当業者に知られているどんな方法で製造された物でもよい。金属酸化物研磨材は、どんな高温プロセス、例えばゾルーゲルプロセス、熱水プロセス、プラズマプロセスを用いて、又はヒュームド金属酸化物又は沈降金属酸化物を製造する方法により、製造することができる。好ましくは、前記金属酸化物は、ヒュームド研磨材又は沈降研磨材であり、より好ましくはそれはヒュームド研磨材、例えばヒュームドシリカ又はヒュームドアルミナである。例えば、ヒュームド金属酸化物の製造は、周知の方法であり、これは水素及び酸素の炎中での適当な供給原料蒸気（例えば、アルミナ研磨材のためには塩化アルミニウム）の加水分解を包含する。ほぼ球形の溶融粒子は燃焼法において形成され、その直径はプロセスパラメーターにより変化する。これらのアルミナ又は類似の酸化物は、一般には一次粒子と呼ばれ、それらの接点で衝突を行うことによって枝分かれした、三次元鎖状凝結体を形成する。凝結体の破壊に必要な力は相当なもので、しばしば不可逆的であると考えられている。冷却及び収集の間に、前記凝結体は更なる衝突を行い、これはなにかの機械的からみ合いをもたらす、凝集体を形成する。凝集体はファンデルワールス力により相互にゆるく保持されているものと考えられ、逆行させる、即ち適当な媒体中で適当な分散により凝集を解くことができる。

【0039】沈殿された研磨材は、従来法により、例えば高い塩濃度、酸又は他の凝固剤の影響下に水性媒体から望みの粒子の凝固剤により、製造することができる。この粒子は、当業者に公知の従来技術により、ろ過され、洗浄され、乾燥され、他の反応生成物の残渣から分離される。

【0040】好ましい金属酸化物は、S. Brunauer, P. H. Emmet, and I. Teller, J. Am. Chemical Society, Volume 60, 309頁（1938）の方法で、一般にBETと呼ばれる方法で計算して、約 $5\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $430\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは約 $30\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $170\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積を持つ。IC産業における厳格な純度要求により、好ましい金属酸化物は高純度であるべきである。高純度は、原料不純物及び微量の加工汚染物のような源からの全不純物含量が、一般に1%未満であり、好ましくは0.01%（即ち、100ppm）未満である。

【0041】この好ましい態様において、前記金属酸化物は、粒度分布約 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満、平均凝結体直径約 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 未満、及び研磨材凝結体それら自体の間のファンデルワールス力を追い払いこれを克服するに十分な力を有する金属酸化物凝結体からなる。そのような金属酸化物研磨材は、引っ掻き、ピットマーク（pit marks）、ディボット（divots）及び研磨中の他の表面欠陥を最小にし又は回避するのに有効であるこ



とが見いだされた。本発明における凝結体の粒度分布は、公知の方法、例えば透過型電子顕微鏡法 (TEM) を利用して決定することができる。平均凝結体直径は、TEM画像解析を用いるとき、即ちこの凝結体の断面積に基づく平均等球径 (average equivalent spherical diameter) のことを言う。力とは、金属酸化物粒子の表面電位又は水和力のいずれかが粒子間のファンデルワールス吸引力を追い払い又はこれを克服するに充分でなければならないことを言う。

【0042】他の好ましい態様において、前記金属酸化物研磨材は、1次粒子直径が0.4ミクロン (400 nm) 未満で表面積が約10 m<sup>2</sup>/g ~ 約250 m<sup>2</sup>/g であるばらばらの金属酸化物粒子からなる。

【0043】金属酸化物研磨材は、表面積が約120 m<sup>2</sup>/g ~ 約200 m<sup>2</sup>/g のシリカであることが好ましい。

【0044】好ましくは、金属酸化物研磨材は、金属酸化物の濃縮水分散体としての研磨スラリーの水媒体中に添加し、この金属酸化物研磨材の濃縮水分散体は、一般に固形分約3% ~ 約45% であり、好ましくは固形分10% ~ 20% である。金属酸化物の水分散体は、従来の技術、例えば適当な媒体、例えば脱イオン水に金属酸化物研磨材をゆっくりと添加し、コロイド分散液を形成すること、を利用して製造することができる。この分散は、当業者に公知の高剪断混合条件に供することにより、一般に完了する。このスラリーのpHは、コロイドの安定性を最大にするために、等電点から遠ざかるように調節するとよい。

【0045】他の周知の研磨スラリー添加剤を、単独で又は組み合わせて、本発明の化学的機械的研磨用スラリーに添加してもよい。非制限的なリストは、無機酸、有機酸、界面活性剤、アルキルアンモニウム塩又はアルキルアンモニウム水酸化物、及び分散剤である。

【0046】本発明に有用であり得る添加剤は、金属錯体の存在下に酸化剤を安定化するものである。過酸化水素は、多数の金属イオンの存在下では安定剤を使用しなければ安定ではないことは周知である。この理由で、本発明のCMP組成物及びスラリーは安定剤を含んでいてもよい。安定剤無しでは、触媒及び酸化剤は反応してこの酸化剤を時間の経過と共に急速に劣化するであろう。本発明の組成物への安定剤の添加は、触媒の有効性を減らす。それ故、この組成物に添加する安定剤の種類と量の選択は、重要であり、CMPの性能に大きなインパクトを与える。

【0047】本発明の組成物及びスラリーへの安定剤の添加は、前記触媒が前記酸化剤と反応するのを抑制する安定剤/触媒の錯体を作りだすものと理解される。この開示のために、用語「多酸化状態の少なくとも1つの触媒と少なくとも1つの安定剤の混合物の生成物」は、これら成分が最終生成物中に錯体を形成するか否かを問わ

ず、組成物及びスラリー中に使用される両方の成分の混合物のことを言う。

【0048】有用な安定剤は、磷酸、有機酸 (例えば、アジピン酸、くえん酸、マロン酸、オルトフタル酸、及びEDTA)、ホスホネート化合物、ニトリル、及び金属に結合して過酸化水素の分解へのその反応性を減らす他の配位子、並びにこれらの混合物を含む。これら酸安定剤は、それらの共役形で使用しうる。例えば、カルボキシレートは、カルボン酸の代わりに使用できる。この出願の便宜上、有用な安定剤を記述するために使用するときの用語「酸」は、この酸安定剤の共役塩基をも意味するものとする。例えば、用語「アジピン酸」は、アジピン酸及びその共役塩基を意味する。安定剤は、単独で又は組み合わせて使用でき、過酸化水素のような酸化剤が分解する速度を大幅に減らすことができる。

【0049】好ましい安定剤は、磷酸、フタル酸、くえん酸、アジピン酸、シュウ酸、マロン酸、ベンゾニトリル、及びこれらの混合物を包含する。これら好ましい安定剤は、触媒あたり約1イクイバレント ~ 約3.0 wt% 又はそれ以上の量で、前記組成物に添加できる。ここで用いている用語「触媒あたりイクイバレント」は、前記組成物中の触媒イオンあたり安定剤1分子を意味する。例えば、触媒あたり2イクイバレントは、各触媒イオンに対して2分子の安定剤を意味する。

【0050】最も好ましい安定剤は、触媒あたり約2イクイバレント ~ 約15イクイバレントのマロン酸、触媒あたり約3イクイバレント ~ 約3.0 wt% のフタル酸、及び触媒あたり約0イクイバレント ~ 約3イクイバレントのシュウ酸と約0.2 ~ 約1.0 wt% のアジピン酸の組み合わせを包含する。

【0051】本発明の化学的機械的研磨用組成物は高いタングステン (W) 研磨速度、及びチタン (Ti) に対する良好な研磨速度を持っていることが判明した。更に、前記化学的機械的研磨用組成物は、誘電性絶縁層に対して望みの低研磨速度を示す。

【0052】本発明の組成物は、当業者に知られた何らかの技術を用いて製造することができる。1つの方法において、前記酸化剤及び触媒は、水性媒体、例えば脱イオン水又は蒸留水中に所定の濃度で、そのような組成物が完全にその媒体中に溶解されるまで混合される。前記金属酸化物研磨材、例えばヒュームドシリカの濃縮された分散液を前記媒体に加え、前記最終CMPスラリー中に望みの負荷量となるように希釈される。更に、前記触媒と1又はそれ以上の安定剤のような添加剤とは、本発明の金属触媒化合物を水溶液として添加できる何らかの方法で前記スラリーに加えることができる。

【0053】他の方法において、前記安定剤及び触媒は混合して錯体を形成し、その後この錯体を過酸化水素のような酸化剤と組み合わせる。これは、前記安定剤及び金属酸化物研磨材分散液を混合して研磨材/安定剤分散

液を作り、その後前記触媒を前記研磨材／安定剤分散液に混合して、金属酸化物分散液中の触媒／安定剤の錯体を作ることにより、達成することができる。次いで、酸化剤を前記混合物に加える。前記金属酸化物研磨材がアルミナであるときは、前記安定剤及び触媒を混合して錯体を形成した後この錯体をアルミナ研磨材と混合すべきである。さもないと前記触媒は無効になってしまうことがある。

【0054】本発明の組成物は、1パッケージ系（安定な水性媒体中の、少なくとも1つの酸化剤、少なくとも1つの触媒、任意の添加剤）として供給できる。しかしながら、あり得る組成物の劣化を避けるために、少なくとも2つのパッケージ系が使用され、この場合第1のパッケージは少なくとも1つの酸化剤を含有し、第2のパッケージは少なくとも1つの触媒を含有する。任意成分、例えば研磨材及びもしあれば何らかの添加剤は、第1の容器、第2の容器又は第3の容器に入れることができる。更に、第1の容器又は第2の容器中の成分は乾燥した形にあり、一方対応する容器中の成分は水分散液の形をしていてもよい。例えば、前記第1の容器は酸化剤、例えば過酸化水素を液体の形で収容し、一方第2の容器は触媒、例えば硝酸第2鉄を乾燥した形で収容する。本発明の化学的機械的組成物及びCMPスラリーの成分の他の2-容器、及び3又はそれ以上の容器の組み合わせは、当業者の知識の範囲である。

【0055】酸化剤を含有するCMPスラリー、特に過酸化水素が使用される場合の、輸送の潜在的問題の故に、本発明のCMP組成物及びCMPスラリーはCMP前駆体として調製され容器詰めされ、顧客又は使用の他の地点に輸送され、使用の前に指定された設備で過酸化水素又は何らかの他の酸化剤と組み合わせられる。それ故、本発明の他の態様は、乾燥した形の又は水溶液の形の触媒、研磨材、及び安定剤を含む群から選ばれる1又はそれ以上の成分を含むが、酸化剤を欠くCMP前駆体組成物及び／又はスラリーである。次いで、前記CMP前駆体組成物は少なくとも1つの酸化剤及び好ましくは過酸化水素と組み合わせられる。

【0056】好ましいCMP前駆体組成物は、酸化剤を含有しないが、多酸化部位を有する少なくとも1つの触媒及び少なくとも1つの安定剤、そして1又はそれ以上の研磨材を構成成分とし又はしない組み合わせの生成物を含む。最も好ましいCMP前駆体組成物は、何らの酸化剤も含有せず、約3.0～約7.0wt%のシリカ、約0.01～約0.05wt%の硝酸第2鉄、及び触媒あたり約2イクイバレント～触媒あたり約15イクイバレントのマロン酸を含有する。上記のように、次に前記酸化剤は、使用の地点でCMP前駆体組成物と混合され

る。

【0057】本発明の単一又は多-パッケージ（もしくは多-容器）化学的機械的組成物又はCMPスラリーは、望みの金属層又はウェーハーに対する使用に適した標準の研磨装置と共に使用することができる。前記多-パッケージ系は、2又はそれ以上の容器中の水系の又は乾燥系の形で1又はそれ以上のCMP成分を有する。前記多-パッケージ系を使用して、望みの量の種々の容器からの成分を組み合わせ、上述の量の少なくとも1つの酸化剤、少なくとも1つの触媒、及び任意の研磨材を含有するCMPスラリーを作る。

【0058】

【実施例】本発明者等は、酸化剤及び触媒を含有する組成物は、タングステン及びチタンを包含する多金属層を高速度で研磨することができ、一方で誘電層に対して許容可能な低研磨速度を示すことを見いだした。

【0059】以下の例は本発明の好ましい具体例、及び本発明の組成物を使用するための好ましい方法を示す。

【0060】（例1）得られたCMPスラリーの、タングステンウェーハーCMPに対する性能を評価するために、研磨スラリーを調製した。測定した性能パラメータは、タングステン研磨速度を含んでいた。5.0wt%のコロイド状シリカ及び脱イオン水を含有する標準研磨スラリーを全ての実験で使用した。タングステン研磨速度に対する種々のCMPスラリー組成物の効果を評価するために、標準研磨スラリーに種々の酸化剤及び触媒を加えた。前記研磨スラリーは、Cabot Corporationによって製造され、商標CAB-O-SPERSE (R)の下に販売されているSCEヒュームドシリカーベースの分散液の適量を掲記の量の酸化剤、触媒、及び適当な場合には、追加の添加剤と組み合わせることにより、調製した。

【0061】Rodel, Inc.製のSUBA 500/SUBA IV パッドスタック (pad stack) を用い、前記CMPスラリーを適用して、厚さ約8000Åのタングステンブランケットウェーハーを化学的機械的に研磨した。IPEC/WESTECH 472 CMP工具を用い、下方の力5psi、スラリー流速150mL/分、テーブル速度60rpm、及びスピンドル速度65rpmで、研磨を行った。

【0062】（例2）例1の方法に従って5つの研磨スラリーを調製し、タングステン速度についてのCMPスラリーに対する硝酸第2鉄、及び／又は過酸化水素酸化剤の添加の効果を調べた。各スラリーは5.0wt%のヒュームドシリカを含有した。各スラリー中の過酸化水素及び硝酸第2鉄の濃度を表1に示す。

【0063】

〔表1〕

スラリー	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> wt %	硝酸第2鉄 wt %	W CMP速度 (Å/分)
1	0	0	43

酸化剤

触媒

2	0	0.2	291
3	5.0	0	385
4	5.0	0.02	4729
5	5.0	0.05	6214

【0064】表1に示されているように、対照のサンプル（スラリー1～3）は、許容できない低速度でタングステンを研磨している。特に、過酸化水素単独でも、触媒量の硝酸第2鉄単独でも大きなタングステン速度は達成できない。しかしながら、スラリー4及び5は酸化剤及び触媒が組み合わされて使用されると、強い相乗効果が現れて、5000Å/分のオーダー及びそれより大きなタングステン速度をもたらす。触媒量の硝酸第2鉄の過酸化水素への添加（又は反対に過酸化水素の硝酸第2鉄への添加）は、タングステン速度における一桁より大きな増加をもたらす。

【0065】（例3）硝酸第2鉄触媒及び／又は一過硫酸塩酸化剤のCMPスラリーへの添加の、タングステン化学的機械的研磨速度に対する効果を調べるために、例1に述べた方法に従って、5つのスラリーを調製し、試験した。この例において使用された一過硫酸塩の源は、DuPontによって製造されたOxone（R）である。Oxone（R）は、トリプル塩： $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ であり、ほぼ50wt%が一過硫酸塩である。このスラリー中の硝酸第2鉄及び一過硫酸塩の濃度を以下の表2に示す。

[表2]

スラリー	$\text{Oxone (R) wt \%}$	硝酸第2鉄 wt %	W CMP速度 (Å/分)
1	0.0	0.0	43
2	0.0	0.2	291
3	10.0	0.0	264
4	20.0	0.0	413
5	10.0	0.2	3396

【0067】表2に示されているように、対照のサンプル（スラリー1～4）は、許容できない低速度でタングステンを研磨している。5.0wt%の一過硫酸塩及び0.2wt%の硝酸第2鉄触媒の組み合わせであるスラリー5は、タングステン層を非常に高い速度で研磨することができ、電子を動かす触媒と、前記触媒を酸化するのに必要な電位より大きな電気化学電位を有する酸化剤との組み合わせの相乗効果を、再び証明した。

【0068】（例4）例1に述べた方法に従って、それぞれ種々の量の過酸化水素及び硝酸第2鉄を含有する8つの研磨スラリーを調製し、試験した。各スラリーは5.0wt%のヒュームドシリカを含有していた。前記スラリー中の硝酸第2鉄及び過酸化水素の濃度を以下の表3に示す。

[表3]

スラリー	$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ wt \%}$	硝酸第2鉄 wt %	W CMP速度 (Å/分)
1	0.1	0.20	717
2	1.0	0.05	2694
3	2.0	0.02	3019
4	3.0	0.01	2601
5	3.0	0.02	3420
6	3.0	0.05	4781
7	5.0	0.01	3374
8	5.0	0.02	4729
9	5.0	0.05	6214

【0070】表3に示すように、タングステン研磨速度は、スラリー中の過酸化水素の量及び硝酸第2鉄の量の両方によって変化する。更に、表3に報告された結果は、非常に少量の触媒—0.05wt%又はそれ以下—は、過酸化水素を含むCMPスラリーを用いるタングステン研磨を触媒するのに非常に有効であることをも証明している。

【0071】（例5）CMPスラリー中の種々の量の硝

酸第2鉄触媒及び／又は一過硫酸塩（Oxone

（R））酸化剤の、タングステン化学的機械的研磨速度に対する効果を調べるために、例1に述べた方法に従って9の研磨スラリーを調製し試験した。各スラリーは5.0wt%のヒュームドシリカを含有していた。前記スラリー中の硝酸第2鉄及び一過硫酸塩を以下の表4に示す。

【0072】

[表4]

スラリー	Oxone(R) w t %	硝酸第2鉄 w t %	W CMP速度 (Å/分)
1	5.0	0.05	1925
2	5.0	0.14	2921
3	5.0	0.2	3178
4	5.0	0.35	3401
5	10.0	0.036	1661
6	10.0	0.2	3396
7	10.0	0.5	3555
8	15.0	0.05	2107
9	15.0	0.35	3825

【0073】表4に報告したタングステンCMPの結果は、CMPスラリー中の一過硫酸塩の量を変化させることは、このCMPスラリー中の触媒の量を変化させるよりも小さな効果を有することを証明している。

【0074】(例6)触媒の種類及び酸化剤の種類を変化させることのタングステン化学的機械的研磨速度に対

する効果を調べるために、例1に述べた方法に従って1のCMPスラリーを調製し、試験した。各スラリーは、5.0wt%のヒュームドシリカを含有していた。各CMPスラリー中に使用された触媒及び酸化剤の種類及び濃度を以下の表5に示す。

【0075】

〔表5〕

スラリー	酸化剤 w t %	触媒 w t %	W CMP 速度 (Å/分)
1	5.0% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	28 ppm Cu	1417
2	5.0% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70 ppm Cu	2134
		7 ppm Fe	
3	5.0% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	28 ppm Ag	561
4	5.0% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	28 ppm Fe	4729
5	5.0% Oxone(R)	560 ppm Cu	1053
6	5.0% Oxone(R)	700 ppm Cu	608
7	5.0% Oxone(R)	280 ppm Cu	3178
8	5.0% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	70 ppm Cu	712
9	5.0%	70 ppm Fe	1501
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>		
10	5.0% ヨウ素酸K	70 ppm Fe	1203
11	5.0% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 1.0% Oxone(R)	280 ppm Fe	7840

【0076】試験した各スラリーは、酸化剤のみを含有するスラリー(例2-スラリー3; 例3-スラリー3及び4)に対して優れた、そして触媒単独を含有するスラリー(例2-スラリー2; 例3-スラリー2)に対して優れたタングステン研磨速度を示した。

【0077】(例7)2つの研磨スラリーを調製し、パターン化形成したデバイスウェーハ上でのそれらの性能を評価した。各ウェーハは、パターン形成したPE TEOS層上にW/TiN/Ti金属被膜を被着したものからなっていた。最初のW層の厚さは8000Åであ

り、TiN層の厚さは400Åであり、Ti層の厚さは250Åであった。各ウェーハを、W/TiN/Ti金属被膜がウェーハ全体から除去されるまで研磨した。例1に述べた研磨条件を用いた。スラリー1及び2は、5.0wt%のヒュームドシリカを含有していた。各スラリーに使用された触媒及び酸化剤の種類及び濃度を表6に示す。3wt%のアルミナ研磨材及び5.0wt%の硝酸第2鉄を含有する第3の市販のスラリーも評価した。

【0078】

〔表6〕

スラリー	酸化剤 (w t %)	触媒	除去時間
1	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	28 ppm Fe	90秒
2	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> & 1% Oxone(R)	280 ppm Fe	70秒
3	市販のスラリー (5wt% 硝酸第2鉄)		170秒

【0079】スラリー1及び2を用いて優れた研磨性能が達成された。これらのスラリーは金属被膜層の各々に

対して高い研磨速度を有し、金属被膜を除去するのに最小の時間をもたすことが観察された。両方の触媒含有

スラリーは、市販のスラリーに比較して優れた性能を示した。研磨したウェーハーを原子間力顕微鏡で調べたところ、デバイスウェーハーは平坦化するのに成功しており、浸食並びにスタッド (stud) 及びライン (line) の形態の窪み (dishing) のレベルは許容できるものであった。更に、前記下に横たわる PETE OS 層は、平滑で掻き傷もピットもその証拠が無かった。

【0080】(例8) この例は、化学的機械的研磨用スラリーに種々の安定剤を添加することにより引き起こされる酸化剤の寿命の向上を証明する。2つの化学的機械的研磨用スラリーを評価した。第1のスラリーは、5.0 wt% のシリカ、0.02 wt% の硝酸第2鉄・(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub> 触媒、5.0 wt% の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 酸化剤、以下の表7に示す量の安定剤、及び脱イオン水からなっていた。第2のスラリーは、5.0 wt% のシリカ、0.0

〔表7〕

安定剤	8日後残留 過酸化水素%	W研磨速度 (Å/分)	シリカ表面積 (m <sup>2</sup> /g)
1. 1イクイバレント のホスホン酸	94	670	90
4. 9イクイバレント のホスホン酸	93	1600	90
6. 0イクイバレント のフタル酸	91	2200	90
3~5イクイバレント のくえん酸	72~89	2200	90
3~5イクイバレント のマロン酸	79~85	2500	90
なし	0	4300	90

【0083】

〔表8〕

安定剤	6日後残留 過酸化水素%	W研磨速度 (Å/分)	シリカ表面積 (m <sup>2</sup> /g)
1%のアジピン酸	76%	3451	150
0.5%のアジピン酸			
1イクイバレントの シュウ酸	84%	4054	150
5イクイバレントの マロン酸	83%	3802	90

【0084】これらの結果は、安定剤を含有せず8日後に過酸化水素活性を有しなかったスラリーに較べて、安定剤を含有する各スラリーには過酸化水素活性が維持されたことを示す。これらの研磨結果は、許容できるものであり、安定剤がスラリーの触媒効率に影響することを証明している。それ故、化学的に安定なスラリー及び触媒/酸化剤の組み合わせによって促進される高タングステン速度の間にバランスが存在する。

〔表9〕

スラリー H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> アルミナ 硝酸第2鉄・ 安定剤 W速度

36 wt% の硝酸第2鉄・(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub> 触媒、6又は8 wt% の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 酸化剤、以下の表8に示す量の安定剤、及び脱イオン水からなっていた。両方のスラリーに使用したシリカは、ヒュームドシリカベースの分散液であり、Cabot Corporation 製で、商標 CAB-O-SPERSE (R) の下に販売されているものである。

【0081】これらスラリーは例1の方法に従って調製し、タングステンウェーハーに適用した。次いで、これらスラリーを数日エージングし、その後既知の量のエージングしたスラリーをサンプル採取し、過マンガン酸カリウムで滴定し、残っている活性過酸化物の量を測定した。この滴定及び研磨の結果を以下の表7及び8に報告する。

【0082】

【0085】(例9) アルミナ研磨材を含有するスラリーを用いて例1の方法に従ってタングステンウェーハーを研磨した。各スラリーに使用したアルミナ分散液は、Cabot Corporation 製の W-A355 であった。試験したスラリー組成物及びそれらの研磨結果を、以下の表9に示す。

【0086】

	(wt%)	(wt%)	(H <sub>2</sub> O)g	(wt%)	(Å/分)
1	5.0%	3.0%	0.02%	なし	566
2	5.0%	3.0%	0.02%	1%くえん酸	1047
3	6.0%	3.0%	0.036%	0.091% フタル酸 水素カリウム	1947
4	6.0%	3.0%	0.036%	0.1066% テトラフルオロ フタレート	2431
5	6.0%	3.0%	0.036%	0.0466% マロン酸	2236

【0087】表9のスラリー2～5に示されているように、アルミナは、酸化剤及び触媒安定剤錯体と組み合わせられると、タングステン基体を研磨するのに有効である。

【0088】本発明を特別の具体例によって説明したが、本発明の精神から離れることなく変形が可能であることが理解されるであろう。本発明の範囲は明細書及び

具体例に記載された発明によって限定されるものでなく、特許請求の範囲によって定義されるものと考えられるべきである。

【0089】例えば、上記の例は金属触媒を有するCMPスラリーの調製について記載したが、多酸化状態の非金属触媒も、本発明の有用なCMP組成物及びスラリー中に添加できることが理解されるべきである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 K 13/06

1 0 1

C 0 9 K 13/06

1 0 1

H 0 1 L 21/304

3 2 1

H 0 1 L 21/304

3 2 1 P

(72) 発明者 ブライアン エル. ミューラー

アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オー

ロラ, ブライン コート 3235

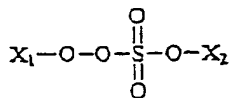
## 【外国語明細書】

## 1. Title of the Invention

A Composition and Slurry Useful for Metal Chemical  
Mechanical Polishing

## 2. Claims

1. A chemical mechanical polishing composition comprising:  
at least one oxidizing agent; and  
at least one catalyst having multiple oxidation sites.
2. The chemical mechanical polishing composition of claim 1 wherein the oxidizing agent has an electrochemical potential greater than the electrochemical potential necessary to oxidize the catalyst.
3. The chemical mechanical polishing composition of claims 1-2 <sup>or</sup> wherein the oxidizing agent is an organic per compound, an inorganic per compound, a non-per compound including bromates, chlorates, chromates, iodates, iodic acid, cerium (IV) compounds, and mixtures thereof.
4. The chemical mechanical polishing composition of claims 1-3 <sup>any of to</sup> wherein the oxidizing agent is a monopersulfate, persulfate, peroxide, periodate and mixtures thereof.
5. The chemical mechanical polishing composition of claims 4 wherein the oxidizing agent includes at least one monopersulfate having the formula:



where  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$  are each individually H,  $\text{Si}(\text{R}')$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}(\text{R}'')$ , and alkali earth metals such as Li, Na, K; where  $\text{R}'$  is an alkyl group having from 1 to 10 or more carbon atoms; and wherein  $\text{R}''$  is H, an alkyl group, an aryl group, or mixtures thereof.

6. The chemical mechanical polishing composition of claims 4 or 5 including from about 0.5 to about 20 weight percent monopersulfate.
7. The chemical mechanical polishing composition of claims <sup>any of</sup> 4 <sup>to</sup> 6 including from about 1 to about 20 weight percent  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ .
8. A chemical mechanical polishing precursor composition comprising:  
the product of the mixture of at least one catalyst having multiple oxidation sites  
and at least one stabilizer.
9. A chemical mechanical polishing composition comprising:  
at least one oxidizing agent; and  
the product of the mixture of at least one catalyst having multiple oxidation sites  
and at least one stabilizer.
10. The composition of claims 8 or 9 wherein the stabilizer is an organic acid, an inorganic acid, a nitrile, and mixtures thereof.
11. The composition of claims <sup>any of</sup> 8 <sup>to</sup> 10 wherein the stabilizer is selected from the group consisting of phosphoric acid, phthalic acid, citric acid, malonic acid, phosphonic acid, oxalic acid, adipic acid, benzonitrile, and mixtures thereof.
12. The composition of claims <sup>any of</sup> 8 <sup>to</sup> 11 wherein the stabilizer is the admixture of from about 0 equivalents per catalyst to about 3 equivalents per catalyst of oxalic acid, and from about 0.2 to about 1.0 weight percent adipic acid.
13. The composition of claims <sup>any of</sup> 8 <sup>to</sup> 11 wherein the stabilizer is from about 2 equivalents per catalyst to about 15 equivalents per catalyst of malonic acid.



14. The composition of any of claims 8 to 11 wherein the stabilizer is from about 3 equivalents per catalyst to about 3.0 weight percent phthalic acid.
15. The composition of claim 9 any of to 14 wherein the oxidizing agent is an organic compound, inorganic compound, and mixtures thereof.
16. The composition of claims 1 to any of to and to 7 9 15 wherein the oxidizing agent is between about 0.1 to about 50 weight percent hydrogen peroxide.
17. The composition of claims 1 to any of to and to 7 9 16 wherein the oxidizing agent is between about 0.5 to about 10 weight percent hydrogen peroxide.
18. The composition of claims 1 to any of to 17 wherein the catalyst is a metal catalyst.
19. The composition of claim 18 wherein the metal catalyst is a compound of Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Nb, Ni, Os, Pd, Ru, Sn, Ti, V and mixtures thereof having multiple oxidation states.
20. The composition of claim 19 wherein the metal catalyst is a compound of iron, copper, silver, and any combination thereof having multiple oxidation states.
21. The composition of claims 1 to any of to 20 wherein the catalyst is an iron catalyst selected from the group consisting of inorganic iron compounds and organic iron compounds having multiple oxidation states.
22. The composition of claims 1 to any of to 21 wherein the catalyst is ferric nitrate.
23. The composition of claim 22 wherein the iron catalyst is between 0.01 to about 0.5 weight percent ferric nitrate.

24. The composition of claims <sup>any of</sup>1 <sup>to</sup>22 including from about 0.001 to about 2.0 weight percent catalyst.
25. The composition of claims <sup>any of</sup>1 <sup>to</sup>22 <sup>and</sup>24 including from about 0.005 to about 0.2 weight percent catalyst.
26. The composition of claims <sup>any of</sup>1 <sup>to</sup>4 <sup>and to</sup>9-24 wherein the oxidizing agent is hydrogen peroxide and the catalyst is from about 0.01 to about 0.5 weight percent of an iron catalyst.
27. The composition of claims <sup>any of</sup>1 <sup>to</sup>7 <sup>and to</sup>9-24 wherein the oxidizing agent is monopersulfate and wherein the catalyst is from about 0.05 to about 1.0 weight percent of an iron catalyst.
28. The composition of claims <sup>any of</sup>1 <sup>to</sup>27 which further comprises an abrasive.
29. The composition of claims <sup>any of</sup>1 <sup>to</sup>28 wherein the abrasive is at least one metal oxide.
30. The composition of claims <sup>any of</sup>1 <sup>to</sup>29 wherein the metal oxide abrasive is selected from the group including alumina, ceria, germania, silica, titania, zirconia, and mixtures thereof.
31. The composition of claims <sup>any of</sup>1 <sup>to</sup>30 wherein the abrasive is an aqueous dispersion of a metal oxide.
32. The composition of claims <sup>any of</sup>1 <sup>to</sup>31 wherein the metal oxide abrasive consists of metal oxide aggregates having a size distribution less than about 1.0 micron and a mean aggregate diameter less than about 0.4 micron.
33. The composition of claims <sup>any of</sup>1 <sup>to</sup>32 wherein the metal oxide abrasive consists of discrete, individual metal oxide spheres having a primary particle diameter less

than 0.400 micron and a surface area ranging from about 10 m<sup>2</sup>/g to about 250 m<sup>2</sup>/g.

34. The composition of claims 1'33 wherein the abrasive has a surface area ranging from about 5 m<sup>2</sup>/g to about 430 m<sup>2</sup>/g.
35. The composition of claims 1'34 wherein the abrasive has a surface area of from about 30 m<sup>2</sup>/g to about 170 m<sup>2</sup>/g.
36. The composition of claims 1'35 wherein the abrasive is precipitated abrasives or fumed abrasives.
37. The composition of claims 1'36 wherein the abrasive is precipitated silica, fumed silica or fumed alumina.
38. The chemical mechanical polishing composition of claim 1 which comprises:  
an abrasive;  
an iron catalyst; and  
from about 1.0 to about 10.0 weight percent of an oxidizing agent selected from the group consisting of hydrogen peroxide and monopersulfate wherein when the oxidizing agent is hydrogen peroxide, then the slurry includes from about 0.01 to about 0.05 weight percent ferric nitrate and when the oxidizing agent is monopersulfate, then the slurry includes from about 0.1 to about 0.5 weight percent ferric nitrate catalyst.
39. A chemical mechanical polishing slurry comprising:  
from about 1.0 to about 15.0 weight percent silica;  
from about 0.1 to about 0.5 weight percent ferric nitrate catalyst; and from about 1.0 to about 10.0 weight percent monopersulfate.

40. A chemical mechanical polishing slurry comprising:  
 from about 1.0 to about 15.0 weight percent silica;  
 from about 0.01 to about 0.05 weight percent ferric nitrate catalyst; and from  
 about 1.0 to about 10.0 weight percent hydrogen peroxide.
41. A chemical mechanical polishing slurry comprising:  
 from about 3.0 to about 7.0 weight percent silica;  
 from about 0.01 to about 0.05 weight percent ferric nitrate catalyst; and  
 the product of the admixture of from about 0.5 to about 10.0 weight percent  
 hydrogen peroxide and from about 2 equivalents per catalyst to about 15  
 equivalents per catalyst malonic acid.
42. The slurry of claim 41 wherein the silica has a surface area between about 120  
 $\text{m}^2/\text{g}$  to about 200  $\text{m}^2/\text{g}$ .
43. A chemical mechanical polishing precursor composition comprising an aqueous  
 solution of from about 3.0 to about 7.0 weight percent silica, and the product of  
 the admixture of from about 0.01 to about 0.05 weight percent ferric nitrate  
 catalyst and from about 2 equivalents per catalyst to about 15 equivalents per  
 catalyst malonic acid.
44. A method for polishing a substrate including at least one metal layer comprising  
 the steps of: any of to to to and  
 (a) admixing the compositions of claims 8, 10<sup>14</sup>, 18<sup>25</sup>, 29<sup>37</sup> 43 and  
 deionized water to give a chemical mechanical polishing precursor;  
 (b) admixing the chemical mechanical polishing precursor of step (a) with an  
 oxidizing agent to give a chemical mechanical polishing slurry;  
 (c) applying the chemical mechanical polishing slurry to the substrate; and  
 (d) removing at least a portion of the metal layer from the substrate by  
 bringing a pad into contact with the substrate and moving the pad in  
 relation to the substrate.

45. A method for polishing a substrate including at least one metal layer comprising the steps of: <sup>any of</sup> <sup>to</sup> and
- (a) admixing the chemical mechanical polishing compositions of claims 1-7 <sup>to</sup> 9/42 and deionized water to give a chemical mechanical polishing slurry;
  - (b) applying the chemical mechanical polishing slurry to the substrate; and
  - (c) removing at least a portion of the metal layer from the substrate by bringing a pad into contact with the substrate and moving the pad in relation to the substrate.
46. The method of claims 44-45 <sup>any of</sup> <sup>to</sup> wherein the substrate includes a tungsten containing metal layer wherein at least a portion of the tungsten layer is removed in step (c).
47. The method of claims 44-46 <sup>any of</sup> <sup>to</sup> wherein the substrate further includes a titanium and/or titanium nitride metal layer wherein at least a portion of the titanium nitride layer is removed in step (c).
48. A chemical mechanical polishing composition multi-package system comprising: <sup>any of</sup> <sup>to</sup> <sup>to</sup>
- (a) a first container comprising the composition of claims 8, 10-14, 18-25, <sup>to</sup> <sup>and</sup> 29/37-43; and
  - (b) a second container comprising an oxidizing agent.

### 3. Detailed Description of the Invention

#### BACKGROUND OF THE INVENTION

##### 1. Field of the Invention

This invention concerns a chemical mechanical polishing composition including at least one oxidizer and a catalyst. The chemical mechanical polishing composition is useful alone or in combination with other chemicals and abrasives for polishing metal layers and thin-films associated with semiconductor manufacturing. More particularly this invention concerns a chemical mechanical polishing slurry that is especially adapted for polishing multiple metal layers and thin-films where one of the layers or films is comprised of tungsten and another layer or thin film is comprised of titanium or a titanium containing alloy such as titanium nitride. This invention also concerns a chemical mechanical polishing composition including at least one oxidizer, at least one catalyst, and at least one stabilizer. Finally, this invention relates to a chemical mechanical polishing precursor composition which may be later mixed at the point of use with an oxidizing agent.

##### 2. Description of the Related Art

Integrated circuits are made up of millions of active devices formed in or on a silicon substrate. The active devices, which are initially isolated from one another, are united to form functional circuits and components. The devices are interconnected through the use of well-known multilevel interconnections. Interconnection structures normally have a first layer of metallization, an interconnection layer, a second level of metallization, and sometimes a third and subsequent levels of metallization. Interlevel dielectrics such as doped and undoped silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ), are used to electrically isolate the different levels of metallization in a silicon substrate or well. The electrical connections between different interconnection levels are made through the use of metallized vias. U.S. Patent No. 4,789,648, which is incorporated herein by reference,

describes a method for preparing multiple metallized layers and metallized vias in insulator films. In a similar manner, metal contacts are used to form electrical connections between interconnection levels and devices formed in a well. The metal vias and contacts are generally filled with tungsten and generally employ an adhesion layer such as titanium nitride (TiN) and/or titanium to adhere a metal layer such as a tungsten metal layer to  $\text{SiO}_2$ . At the contact level, the adhesion layer acts as a diffusion barrier to prevent tungsten and  $\text{SiO}_2$  from reacting.

In one semiconductor manufacturing process, metallized vias or contacts are formed by a blanket tungsten deposition followed by a chemical mechanical polish (CMP) step. In a typical process, via holes are etched through an interlevel dielectric (ILD) to interconnection lines or to a semiconductor substrate. Next, a thin adhesion layer such as titanium nitride and/or titanium is generally formed over the ILD and is directed into the etched via hole. Then, a tungsten film is blanket deposited over the adhesion layer and into the via. The deposition is continued until the via hole is filled with tungsten. Finally, the excess metal is removed by chemical mechanical polishing (CMP) to form metal vias. Processes for manufacturing and/or CMP of ILD's are disclosed in U.S. Patent Nos. 4,671,851, 4,910,155 and 4,944,836.

In a typical chemical mechanical polishing process, the substrate is placed in direct contact with a rotating polishing pad. A carrier applies pressure against the backside of the substrate. During the polishing process, the pad and table are rotated while a downward force is maintained against the substrate back. An abrasive and chemically reactive solution, commonly referred to as a "slurry" is deposited onto the pad during polishing. The slurry initiates the polishing process by chemically reacting with the film being polished. The polishing process is facilitated by the rotational movement of the pad relative to the substrate as slurry is provided to the wafer/pad interface. Polishing is continued in this manner until the desired film on the insulator is removed.

The slurry composition is an important factor in the CMP step. Depending on the choice of the oxidizing agent, the abrasive, and other useful additives, the polishing slurry can be tailored to provide effective polishing to metal layers at desired polishing rates while minimizing surface imperfections, defects, corrosion, and erosion.

Furthermore, the polishing slurry may be used to provide controlled polishing selectivities to other thin-film materials used in current integrated circuit technology such as titanium, titanium nitride and the like.

Typically CMP polishing slurries contain an abrasive material, such as silica or alumina, suspended in an oxidizing, aqueous medium. For example, U.S. patent No. 5,244,523 to Yu et al. reports a slurry containing alumina, hydrogen peroxide, and either potassium or ammonium hydroxide that is useful to remove tungsten at predictable rates with little removal of the underlying insulating layer. U.S. Patent 5,209,816 to Yu et al. discloses a slurry comprising perchloric acid, hydrogen peroxide and a solid abrasive material in an aqueous medium. U.S. Patent 5,340,370 to Cadien and Feller discloses a tungsten polishing slurry comprising approximately 0.1M potassium ferricyanide, approximately 5 weight percent silica and potassium acetate. Acetic acid is added to buffer the pH at approximately 3.5.

Most of the currently available CMP slurries contain large concentrations of dissolved, ionic metallic components. As a result, the polished substrates can become contaminated by the adsorption of charged species into the interlayers. These species can migrate and change the electrical properties of the devices at gates and contacts and change the dielectric properties of the  $\text{SiO}_2$  layers. These changes may reduce the reliability of the integrated circuits with time. Therefore, it is desirable to expose the wafer only to high purity chemicals with very low concentrations of mobile metallic ions.

Known, non-metallic oxidizers suffer from typically low tungsten polishing rates. Because it is difficult to polish the tungsten at a high rate, the polishing step must be lengthened to remove the last traces of the deposited tungsten layer. Lengthening the polishing step exposes layers, such as  $\text{SiO}_2$ , to overpolishing and to undesirable erosion. This erosion makes it more difficult to print high resolution lines during subsequent photolithography steps increasing the number of wafer failures. In addition, lengthened polishing steps reduce the throughput of an IC fabrication plant and increase the cost of the resulting IC.

A new CMP slurry is, therefore, required that is both essentially free of potential integrated circuit contaminants and that polishes at high rates. In addition, a new CMP



slurry and composition is needed that remains stable and active long after the compositions and slurry is prepared.

### SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a single chemical mechanical polishing composition that is essentially metal free in that it will generally include less than about 3000 ppm of metals or metal ions. Such a metal free chemical mechanical polishing composition will produce polished substrates with fewer defects that are generally attributed to the presence of metals and metal contaminants in CMP slurries.

In addition, the chemical mechanical polishing composition of this invention is able to polish tungsten, titanium, and titanium nitride layers at high rates.

This invention is also a chemical mechanical polishing composition that presents fewer disposal problems due to its very low metals content.

In addition, this invention is a state-of-the-art chemical mechanical polishing composition that is able to polish tungsten at very high rates with minimal impurity defects and that can be easily disposed of once used.

This invention is also a chemical mechanical polishing slurry and composition that has a long shelf life.

Another aspect of this invention is a chemical mechanical polishing precursor composition that lacks an oxidizing agent and is later combined with an oxidizing agent prior to use to give a useful CMP slurry.

Furthermore, this invention is directed to methods for using the chemical mechanical polishing composition of this invention in a slurry to polish a plurality of metal layers in an integrated circuit.

In one embodiment, this invention is a chemical mechanical polishing composition comprising an oxidizing agent and at least one catalyst having multiple oxidation states.

In another embodiment, this invention is a chemical mechanical polishing slurry comprising an abrasive, ferric nitrate, and from about 1.0 to about 10.0 weight percent of an oxidizing agent selected from the group consisting of hydrogen

peroxide and monopersulfate. When the oxidizing agent is hydrogen peroxide, then the slurry includes from about 0.01 to about 0.05 weight percent ferric nitrate. When the oxidizing agent is monopersulfate, then the slurry includes from 0.1 to about 0.5 weight percent ferric-nitrate.

In another embodiment, this invention is a chemical mechanical composition including at least one oxidizing agent and the product of the mixture of at least one catalyst having multiple oxidation states and at least one stabilizer. The composition is most useful in CMP methods for polishing substrates comprising tungsten.

In still another embodiment, this invention is a method for polishing a substrate, including at least one metal layer, comprising the steps of preparing CMP slurry by admixing at least one abrasive, at least one oxidizing agent, at least one catalyst having multiple oxidation states and deionized water. Next, the CMP slurry is applied to the substrate, and at least a portion of the metal layer is removed from the substrate by bringing a pad into contact with the substrate. In this embodiment, the CMP precursor composition described herein may also be utilized.

In yet another embodiment, this invention is a method for polishing a substrate including a tungsten layer. The method is accomplished by preparing a CMP slurry by admixing from about 1.0 to about 15.0 weight percent silica, from about 0.01 to about 1.0 weight percent ferric nitrate, from about 0.50 to about 10.0 weight percent of an oxidizing agent selected from the group consisting of hydrogen peroxide, monopersulfates and mixtures thereof, and deionized water. Next, the chemical mechanical polishing slurry is applied to the substrate, and at least a portion of the tungsten layer is removed from the substrate by bringing a pad into contact with the substrate and moving the pad in relation to the substrate.

Also disclosed is a multi-package system useful for preparing a chemical mechanical polishing slurry. The multiple package system includes a first container comprising at least one oxidizing agent and a second container comprising at least one catalyst having multiple oxidation states.

### DESCRIPTION OF THE CURRENT EMBODIMENT

The present invention relates to a chemical mechanical polishing composition that comprises at least one oxidizer and at least one catalyst that promotes a chemical reaction between the oxidizer and a substrate metal layer. The chemical mechanical polishing composition is used to polish at least one metal layer associated with a substrate selected from the group including silicon substrates, TFT-LCD glass substrates, GaAs substrates, and other substrates associated with integrated circuits, thin films, multiple level semiconductors, and wafers. In particular, the chemical mechanical polishing slurry of this invention has been found to exhibit excellent polishing performance when used to polish a substrate including one or more layers of tungsten, titanium, and titanium nitride in a single step, multiple metal layer chemical mechanical polishing process.

Before describing the details of the various preferred embodiments of this invention, some of the terms that are used herein will be defined. The "chemical mechanical composition" refers to the combination comprising of at least one oxidizer and at least one catalyst that may be used in conjunction with an abrasive pad to remove one or more layers of metal from a multiple layer metallization.

The term chemical mechanical polishing slurry, ("CMP slurry"), refers to another useful product of this invention that comprises the chemical mechanical composition of this invention and at least one abrasive. The CMP slurry is useful for polishing a multiple level metallization which may include but are not limited to semi-conductor thin-films, integrated circuit thin-films, and for polishing any other films, surfaces and substrates where CMP processes are useful.

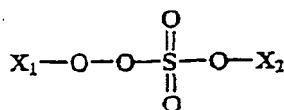
One aspect of this invention is a chemical mechanical composition comprising an oxidizing agent and catalyst that is useful in oxidizing metal layers in polishing applications. This chemical mechanical composition is useful when incorporated in a chemical mechanical polishing slurry to oxidize a metal layer to its corresponding oxide or ions. For example, the combination can be used to oxidize tungsten to tungsten oxide, aluminum to aluminum oxide and copper to copper oxide. The oxidizing agent - catalyst combinations disclosed herein are useful when incorporated

into a CMP slurry or when used alone in conjunction with an abrasive pad to polish metals and metal based components including tungsten, titanium, titanium nitride, copper, aluminum and various mixtures and combinations thereof.

The chemical mechanical composition of this invention includes at least one oxidizing agent that has an electrochemical potential greater than the electrochemical potential necessary to oxidize the catalyst. For example an oxidizing agent having a potential of greater than 0.771 volts versus normal hydrogen electrode is necessary when a hexa aqua iron catalyst is oxidized from Fe(II) to Fe(III). If an aqua copper complex is used, an oxidizing agent having a potential of greater than 0.153 volts versus normal hydrogen electrode is necessary to oxidize Cu(I) to Cu(II). These potentials are for specific complexes only, and may change, as will the useful oxidizers, upon the addition of additives such as ligands (complexing agents) to the compositions of this invention.

The oxidizing agent is preferably an inorganic or organic per-compound. A per-compound as defined by *Hawley's Condensed Chemical Dictionary* is a compound containing at least one peroxy group (-O-O-) or a compound containing an element in its highest oxidation state. Examples of compounds containing at least one peroxy group include but are not limited to hydrogen peroxide and its adducts such as urea hydrogen peroxide and percarbonates, organic peroxides such as benzoyl peroxide, peracetic acid, and di-t-butyl peroxide, monopersulfates ( $\text{SO}_5^-$ ), dipersulfates ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), and sodium peroxide. Examples of compounds containing an element in its highest oxidation state include but are not limited to periodic acid, periodate salts, perbromic acid, perbromate salts, perchloric acid, perchloric salts, perboric acid, and perborate salts and permanganates. Examples of non-per compounds that meet the electrochemical potential requirements include but are not limited to bromates, chlorates, chromates, iodates, iodic acid, and cerium (IV) compounds such as ammonium cerium nitrate.

The most preferred oxidizing agents are hydrogen peroxide and its adducts, and monopersulfates. Monopersulfates are compounds which include the oxidizing  $\text{SO}_5^-$  group as shown below:



where  $\text{X}_1$  and  $\text{X}_2$  are each individually  $\text{H}_1$ ,  $\text{Si}(\text{R}')_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}(\text{R}'')_2$  and alkali earth metals such as Li, Na, K, and so forth; where  $\text{R}'$  is an alkyl group having from 1 to 10 or more carbon atoms, and wherein  $\text{R}''$  is H, an alkyl group, an aryl group, or mixtures thereof including, for example,  $\text{NMe}_2$ ,  $\text{NBu}_2$ ,  $\text{NPh}_2$ ,  $\text{NMeBu}$ ,  $\text{NHEt}$ , and so forth. One well known and preferred class of monopersulfates are combinations of  $\text{KHSO}_5$ ,  $\text{KHSO}_4$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . This combination is known as a triple salt.

The oxidizing agent may be present in the overall chemical mechanical polishing slurry in an amount ranging from about 0.5 to about 50.0 weight percent. It is preferred that the oxidizer is present in the slurry in an amount ranging from about 0.5 to about 10.0 weight percent.

The chemical mechanical composition of this invention includes at least one catalyst. The purpose of the catalyst is to transfer electrons from the metal being oxidized to the oxidizer (or analogously to transfer electrochemical current from the oxidizer to the metal). The catalyst or catalysts chosen may be metallic, non-metallic, or a combination thereof and the catalyst must be able to shuffle electrons efficiently and rapidly between the oxidizer and metal substrate surface. Preferably, the catalyst is chosen from metal compounds that have multiple oxidation states, such as but not limited to Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Nb, Ni, Os, Pd, Ru, Sn, Ti and V. The term "multiple oxidation states" refers to an atom and/or compound that has a valence number that is capable of being augmented as the result of a loss of one or more negative charges in the form of electrons. Most preferred metal catalysts are compounds of Ag, Cu and Fe and mixtures thereof. Especially preferred are iron catalysts such as but not limited to inorganic salts of iron, such as iron (II or III) nitrate, iron (II or III) sulfate, iron (II or III) halides, including fluorides, chlorides, bromides, and iodides, as well as perchlorates, perbromates and periodates, and

ferric organic iron (II or III) compounds such as but not limited to acetates, acetylacetonates, citrates, gluconates, oxalates, phthalates, and succinates, and mixtures thereof.

The catalyst may be present in the chemical mechanical polishing composition in an amount ranging from about 0.001 to about 2.0 weight percent. It is preferred that the catalyst will be present in the chemical mechanical polishing composition in an amount ranging from about 0.005 to about 0.5 weight percent. It is most preferred that the catalyst will be present in the composition in an amount ranging from about 0.01 to about 0.05 weight percent. At this preferred catalyst loading level, *i.e.*, 0.05 weight percent or less, and when a non-metallic oxidizing agent such as hydrogen peroxide, urea hydrogen peroxide or monopersulfate is used, the chemical mechanical polishing composition is essentially metal and "metallic ion free" in comparison to commercially available ferric nitrate based slurries.

The amount of catalyst in the chemical mechanical composition of this invention may be varied depending upon the oxidizing agent used. When the preferred oxidizing agent hydrogen peroxide is used in combination with a preferred catalyst such as ferric nitrate, the catalyst will preferably be present in the composition in an amount ranging from about 0.005 to about 0.20 weight percent (approximately 7 to 280 ppm Fe in solution). When the preferred oxidizing agent is a triple salt of monopersulfate and a preferred catalyst such as ferric nitrate is used, the catalyst will preferably be present in the composition in an amount ranging from about 0.05 to about 1.0 weight percent (approximately 70 to about 1400 ppm Fe in solution).

The concentration ranges of catalyst in the chemical mechanical polishing slurry of this invention are generally reported as a weight percent of the entire compound. The use of high molecular weight metal containing compounds that comprise only a small percentage by weight of catalyst is well within the scope of catalysts in this invention. The term catalyst when used herein also encompasses compounds wherein the catalytic metal comprises less than 10% by weight of the metal in the composition and wherein the metal catalyst concentration in the CMP slurry is from about 2 to about 3000 ppm of the overall slurry weight.

The chemical mechanical composition of this invention may be combined with at least one abrasive to produce a CMP slurry. The abrasive is typically a metal oxide abrasive. The metal oxide abrasive may be selected from the group including alumina, titania, zirconia, germania, silica, ceria and mixtures thereof. The CMP slurry of this invention preferably includes from about 1.0 to about 20.0 weight percent or more of an abrasive. It is more preferred, however, that the CMP slurry of this invention includes from about 3.0 to about 7.0 weight percent abrasive.

The metal oxide abrasive may be produced by any techniques known to those skilled in the art. Metal oxide abrasives can be produced using any high temperature process such as sol-gel, hydrothermal, plasma process, or by processes for manufacturing fumed or precipitated metal oxides. Preferably, the metal oxide is a fumed or precipitated abrasive and, more preferably it is a fumed abrasive such as fumed silica or fumed alumina. For example, the production of fumed metal oxides is a well-known process which involves the hydrolysis of suitable feedstock vapor (such as aluminum chloride for an alumina abrasive) in a flame of hydrogen and oxygen. Molten particles of roughly spherical shapes are formed in the combustion process, the diameters of which are varied through process parameters. These molten spheres of alumina or similar oxide, typically referred to as primary particles, fuse with one another by undergoing collisions at their contact points to form branched, three dimensional chain-like aggregates. The force necessary to break aggregates is considerable and often considered irreversible. During cooling and collecting, the aggregates undergo further collision that may result in some mechanical entanglement to form agglomerates. Agglomerates are thought to be loosely held together by van der Waals forces and can be reversed, i.e., de-agglomerated, by proper dispersion in a suitable media.

Precipitated abrasives may be manufactured by conventional techniques such as by coagulation of the desired particles from an aqueous medium under the influence of high salt concentrations, acids or other coagulants. The particles are filtered, washed, dried and separated from residues of other reaction products by conventional techniques known to those skilled in the art.

A preferred metal oxide will have a surface area, as calculated from the method of S. Brunauer, P.H. Emmet, and I. Teller, J. Am. Chemical Society, Volume 60, Page 309 (1938) and commonly referred to as BET, ranging from about  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  to about  $430 \text{ m}^2/\text{g}$  and preferably from about  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  to about  $170 \text{ m}^2/\text{g}$ . Due to stringent purity requirements in the IC industry the preferred metal oxide should be of a high purity. High purity means that the total impurity content, from sources such as raw material impurities and trace processing contaminants, is typically less than 1% and preferably less than 0.01% (i.e., 100 ppm).

In this preferred embodiment, the metal oxide abrasive consists of metal oxide aggregates having a size distribution less than about 1.0 micron, a mean aggregate diameter less than about 0.4 micron and a force sufficient to repel and overcome the van der Waals forces between abrasive aggregates themselves. Such metal oxide abrasive has been found to be effective in minimizing or avoiding scratching, pit marks, divots and other surface imperfections during polishing. The aggregate size distribution in the present invention may be determined utilizing known techniques such as transmission electron microscopy (TEM). The mean aggregate diameter refers to the average equivalent spherical diameter when using TEM image analysis, i.e., based on the cross-sectional area of the aggregate. By force is meant that either the surface potential or the hydration force of the metal oxide particles must be sufficient to repel and overcome the van der Waals attractive forces between the particles.

In another preferred embodiment, the metal oxide abrasive may consist of discrete, individual metal oxide particles having a primary particle diameter less than 0.4 micron (400nm) and a surface area ranging from about  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  to about  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ .

It is preferred that the metal oxide abrasive is silica having a surface area of from about  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  to about  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Preferably, the metal oxide abrasive is incorporated into the aqueous medium of the polishing slurry as a concentrated aqueous dispersion of metal oxides, which concentrated aqueous dispersion of metal oxide abrasives typically ranges from about 3% to about 45% solids, and preferably between 10% and 20% solids. The aqueous



dispersion of metal oxides may be produced utilizing conventional techniques, such as slowly adding the metal oxide abrasive to an appropriate media, for example, deionized water, to form a colloidal dispersion. The dispersion is typically completed by subjecting it to high shear mixing conditions known to those skilled in the art. The pH of the slurry may be adjusted away from the isoelectric point to maximize colloidal stability.

Other well known polishing slurry additives may be incorporated alone or in combination into the chemical mechanical polishing slurry of this invention. A non-inclusive list is inorganic acids, organic acids, surfactants, alkyl ammonium salts or hydroxides, and dispersing agents.

An additive which may be useful with this invention is one which stabilizes the oxidizer in the presence of the metal complex. It is well known that hydrogen peroxide is not stable in the presence of many metal ions without the use of stabilizers. For this reason, the CMP composition and slurries of this invention may include a stabilizer. Without the stabilizer, the catalyst and the oxidizing agent may react in a manner that degrades the oxidizing agent rapidly over time. The addition of a stabilizer to compositions of this invention reduces the effectiveness of the catalyst. Therefore the choice of the type and amount of stabilizer added to the composition is important and has a significant impact on CMP performance.

The addition of a stabilizer to the compositions and slurries of this invention is presently understood to create a stabilizer/catalyst complex that inhibits the catalyst from reacting with the oxidizing agent. For purpose of this disclosure the term "product of the mixture of at least one catalyst having multiple oxidation states and at least one stabilizer" refers to an admixture of both ingredients as used in a composition and slurry whether or not the combination of ingredients forms a complex in the end product.

Useful stabilizers include phosphoric acid, organic acids (*e.g.*, adipic, citric, malonic, orthophthalic, and EDTA), phosphonate compounds, nitriles and other ligands which bind to the metal and reduce its reactivity toward hydrogen peroxide decomposition and mixture thereof. The acid stabilizers may be used in their conjugate form, *e.g.*, the carboxylate can be used instead of the carboxylic acid. For

purposes of this application the term "acid" as it is used to describe useful stabilizers also means the conjugate base of the acid stabilizer. For example the term "adipic acid" means adipic acid and its conjugate base. Stabilizers can be used alone or in combination and significantly decrease the rate at which oxidizing agents such as hydrogen peroxide decomposes.

Preferred stabilizers include phosphoric acid, phthalic acid, citric acid, adipic acid, oxalic acid, malonic acid, benzonitrile and mixtures thereof. The preferred stabilizers will be added to the compositions and slurries of this invention in an amount ranging from about 1 equivalent per catalyst to about 3.0 weight percent or more. As used herein, the term "equivalent per catalyst" means one molecule of stabilizer per catalyst ion in the composition. For example 2 equivalents per catalyst means two molecules of stabilizer for each catalyst ion.

Most preferred stabilizers include from about 2 equivalents per catalyst to about 15 equivalents per catalyst of malonic acid, from about 3 equivalents per catalyst to about 3.0 weight percent phthalic acid, and the combination of from about 0 equivalents per catalyst to about 3 equivalents per catalyst oxalic acid and from about 0.2 to about 1.0 weight percent adipic acid.

The chemical mechanical polishing composition of this invention has been found to have a high tungsten (W) polishing rate as well as good polishing rates towards titanium (Ti). In addition, the chemical mechanical polishing composition exhibits desirable low polishing rates towards the dielectric insulating layer.

The composition of this invention may be produced using any techniques known to those skilled in the art. In one method, the oxidizing agent and catalyst are mixed into the aqueous medium, such as deionized or distilled water, at predetermined concentrations under low shear conditions until such components are completely dissolved in the medium. A concentrated dispersion of the metal oxide abrasive, such as fumed silica, is added to the medium and diluted to the desired loading level of abrasive in the final CMP slurry. In addition, the catalyst and additive such as one or more stabilizers, may be added to the slurry by any method that is able to incorporate metal catalytic compounds of this invention in an aqueous solution.

In another method, the stabilizer and catalyst are admixed to form a complex prior to combining the complex with an oxidizing agent such as hydrogen peroxide. This may be accomplished by admixing the stabilizer and a metal oxide abrasive dispersion to give an abrasive/stabilizer dispersion followed by admixing the catalyst with the abrasive/stabilizer dispersion to give a catalyst/stabilizer complex in a metal oxide dispersion. The oxidizing agent is then added to the admixture. When the metal oxide abrasive is alumina, then the stabilizer and catalyst should be admixed to form a complex prior to admixing the complex with the alumina abrasive, otherwise the catalyst may be rendered ineffective.

The compositions of the present invention may be supplied as one package system (at least one oxidizing agent, at least one catalyst, optional abrasive, and optional additives in a stable aqueous medium). To avoid possible composition degradation, however, it is preferred that at least a two package system is used where the first package comprises at least one oxidizing agent, and the second package comprises at least one catalyst. Optional components, such as an abrasive and any optional additives may be placed in either the first container, the second container or in a third container. Furthermore, the components in the first container or second container may be in dry form while the components in the corresponding container are in the form of an aqueous dispersion. For example, the first container may comprise an oxidizer, such as hydrogen peroxide, in liquid form while the second container comprises a catalyst, such a ferric nitrate, in dry form. Alternately, the first container may comprise a dry oxidizing agent while the second container may comprise an aqueous solution of at least one catalyst. Other two-container, and three or more container combinations of the ingredients of the chemical mechanical composition and CMP slurry of this invention are within the knowledge of one of ordinary skill in the art.

Due to potential concerns about shipping CMP slurries containing oxidizing agents, and especially where hydrogen peroxide is used, it is preferred that the CMP composition and CMP slurries of this invention are prepared and packaged as a CMP precursor, shipped to a customer or other point of use, and combined with hydrogen peroxide or any other oxidizing agent at the designated facility prior to use.

Therefore, a further aspect of this invention is a CMP precursor composition and/or slurry comprising one or more ingredients selected from the group including catalysts, abrasives, and stabilizers in dry or aqueous form but lacking an oxidizing agent. The CMP precursor composition is then combined with at least one oxidizing agent and preferably hydrogen peroxide.

A preferred CMP precursor composition does not include an oxidizing agent but will include the product of the combination of at least one catalyst having multiple oxidation sites and at least one stabilizer with or without one or more abrasives. A most preferred CMP precursor composition will not include any oxidizing agent and will include from about 3.0 to about 7.0 weight percent silica, from about 0.01 to about 0.05 weight percent ferric nitrate, and about 2 equivalents per catalyst to about 15 equivalents per catalyst of malonic acid. As stated above, the oxidizing agent is then mixed with the CMP precursor composition at the point of use.

A single or multi-package (or multi-container) chemical mechanical composition or CMP slurry of this invention may be used with any standard polishing equipment appropriate for use on the desired metal layer of the wafer. The multi-package system includes one or more CMP components in aqueous or dry form in two or more containers. The multi-package system is used by combining the components from the various containers in the desired amounts to give a CMP slurry comprising at least one oxidizing agent, at least one catalyst, and an optional abrasive in amounts described above.

### EXAMPLES

We have discovered that a composition including an oxidizer and a catalyst is capable of polishing a multiple metal layer comprising tungsten and titanium at high rates while exhibiting an acceptable low polishing rate towards the dielectric layer.

The following examples illustrate preferred embodiments of this invention as well as preferred methods for using compositions of this invention.

## EXAMPLE 1

Polishing slurries were prepared in order to evaluate the performance of the resulting CMP slurries on tungsten wafer CMP. Performance parameters measured included tungsten polishing rates. A standard abrasive slurry including 5.0 weight percent colloidal silica and deionized water was used for all runs. Various oxidizing agents and catalysts were added to the standard abrasive slurry in order to evaluate the effect of various CMP slurry compositions on tungsten polishing rates. The polishing slurries were prepared by combining appropriate amounts of SCE fumed silica-based dispersion manufactured by Cabot Corporation and sold under the trademark CAB-O-SPERSE® with the recited amounts of oxidizing agent, catalyst, and, if appropriate, additional additives.

The CMP slurries were applied to chemically-mechanically polish tungsten blanket wafers having thickness of approximately 8000 Å using a SUBA 500/SUBA IV pad stack manufactured by Rodel, Inc. The polishing was performed using a IPEC/WESTTECH 472 CMP tool for one minute at a down force of 5 psi, a slurry flow rate of 150 ml/min, a table speed of 60 rpm, and a spindle speed of 65 rpm.

## EXAMPLE 2

Five polishing slurries were prepared according to the method of Example 1 to investigate the effect of the addition of a ferric nitrate catalyst, and/or a hydrogen peroxide oxidizing agent to a CMP slurry on tungsten rates. Each slurry included 5.0 wt % fumed silica. The concentrations of hydrogen peroxide and ferric nitrate in each slurry are indicated in Table 1.

Table 1

Slurry	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> wt %	Ferric Nitrate wt %	W CMP Rate (Å/min)
1	0	0	43
2	0	0.2	291
3	5.0	0	385
4	5.0	0.02	4729
5	5.0	0.05	6214

As shown in Table 1, the control samples (slurries 1-3) polish tungsten at unacceptably low rates. In particular, neither hydrogen peroxide alone nor catalytic amounts of ferric nitrate alone achieve significant tungsten rates. Slurries 4 and 5, however, demonstrate that when an oxidizing agent and a catalyst are used in combination, there is a strong synergistic effect that results in tungsten rates on the order of 5000 Å/min and greater. The addition of catalytic amounts of ferric nitrate to hydrogen peroxide (or conversely the addition of hydrogen peroxide to ferric nitrate) results in greater than one order of magnitude increase in tungsten rates.

### EXAMPLE 3

Five polishing slurries were prepared and tested according to the methods set forth in Example 1 in order to investigate the effect of the addition of ferric nitrate catalyst and/or monopersulfate oxidizing agent to a CMP slurry on tungsten chemical mechanical polishing rates. The source of monopersulfate used in this Example is Oxone® monopersulfate manufactured by DuPont. Oxone® consists of the triple salt:  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ , and is approximately 50% monopersulfate by weight. Each slurry included 5.0 wt % fumed silica. The concentrations of ferric nitrate and monopersulfate in the slurries are set forth in Table 2 below.

Table 2

Slurry	Oxone® wt %	Ferric nitrate wt %	W CMP Rate Å/min
1	0.0	0.0	43
2	0.0	0.2	291
3	10.0	0.0	264
4	20.0	0.0	413
5	10.0	0.2	3396

As shown in Table 2, the control samples, (slurries 1-4), polish tungsten at unacceptably low rates. Slurry 5, a combination of 5.0 wt. % monopersulfate and 0.2 wt. % ferric nitrate catalyst was able to polish a tungsten layer at a very high rate, once

again demonstrating the synergistic effect of combining an electron shuffling catalyst with an oxidizing agent that has an electrochemical potential greater than the potential necessary to oxidize the catalyst.

#### EXAMPLE 4

Eight polishing slurries, each including varying amounts of hydrogen peroxide and ferric nitrate were prepared and tested according to the methods set forth in Example 1. Each slurry included 5.0 wt % fumed silica. The concentrations of ferric nitrate and hydrogen peroxide in the slurries are set forth in Table 3 below.

Table 3

Slurry	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> wt %	Ferric Nitrate wt %	W CMP Rate Å/min
1	0.1	0.20	717
2	1.0	0.05	2694
3	2.0	0.02	3019
4	3.0	0.01	2601
5	3.0	0.02	3420
6	3.0	0.05	4781
7	5.0	0.01	3374
8	5.0	0.02	4729
9	5.0	0.05	6214

As shown in Table 3, tungsten polishing rates vary depending upon both the amount of hydrogen peroxide and the amount of ferric nitrate catalyst in the slurry. Furthermore, the results reported in Table 3 also demonstrate that only a very small amount of catalyst — 0.05 weight percent or less — is very effective in catalyzing tungsten polishing using a CMP slurry comprising hydrogen peroxide.

#### EXAMPLE 5

Nine polishing slurries were prepared and tested according to the methods set forth in Example 1 in order to investigate the effect of varying the amount of ferric

nitrate catalyst and/or monopersulfate (Oxone®) oxidizing agent in a CMP slurry on tungsten chemical mechanical polishing rates. Each slurry included 5.0 wt % fumed silica. The concentrations of ferric nitrate and monopersulfate in the slurries are set forth in Table 4 below.

Table 4

Slurry	Oxone® wt %	Ferric Nitrate wt %	W CMP Rate Å/min
1	5.0	0.05	1925
2	5.0	0.14	2921
3	5.0	0.2	3178
4	5.0	0.35	3401
5	10.0	0.036	1661
6	10.0	0.2	3396
7	10.0	0.5	3555
8	15.0	0.05	2107
9	15.0	0.35	3825

The results of the tungsten CMP reported in Table 4 demonstrates that varying the amount of monopersulfate in the CMP slurry has a lesser effect on tungsten polishing rates than varying the amount of catalyst in the CMP slurry.

#### EXAMPLE 6

Eleven CMP slurries were prepared and tested according to the method set forth in Example 1 in order to investigate the effect of varying the catalyst type and oxidizing agent type on tungsten chemical mechanical polishing rates. Each slurry included 5.0 wt % fumed silica. The type and concentrations of catalyst and oxidizing agent used in each CMP slurry are set forth in Table 5 below.



Table 5

Slurry	Oxidizer wt %	Catalyst wt %	W CMP Rate Å/min
1	5.0% $H_2O_2$	28 ppm Cu	1417
2	5.0% $H_2O_2$	70 ppm Cu, 7 ppm Fe	2134
3	5.0% $H_2O_2$	28 ppm Ag	561
4	5.0% $H_2O_2$	28 ppm Fe	4729
5	5.0% Oxone <sup>®</sup>	560 ppm Cu	1053
6	5% Oxone <sup>®</sup>	700 ppm Ag	608
7	5.0% Oxone <sup>®</sup>	280 ppm Fe	3178
8	5.0% $(NH_4)_2S_2O_8$	70 ppm Cu	712
9	5.0% $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	70 ppm Fe	1501
10	5.0% K-Iodate	70 ppm Fe	1203
11	5.0% $H_2O_2$ , 1.0% Oxone <sup>®</sup>	280 ppm Fe	7840

Each slurry tested exhibited tungsten polishing rates superior to slurries including only an oxidizing agent (Example 2 - slurry 3; Example 3 - slurries 3 & 4) and superior to slurries including catalyst alone (Example 2 - slurry 2; Example 3 - slurry 2).

#### EXAMPLE 7

Two polishing slurries were prepared in order to evaluate their performance on patterned device wafers. Each wafer consisted of a W/TiN/Ti metallization deposited over a patterned PETEOS layer. The initial W layer thickness was 8000 Å, the TiN layer 400 Å, and the Ti layer 250 Å. Each wafer was polished until the W/TiN/Ti metallization was cleared from the entire wafer. The polishing conditions set forth in Example 1 were used. Slurries 1 and 2 contained 5.0 weight percent fumed silica. The type and concentrations of the catalyst and oxidizing agent used in each slurry are set forth in Table 6. A third commercially available slurry including 3 weight percent alumina abrasive and 5.0 weight percent ferric nitrate was also evaluated.

Table 6

Slurry	Oxidizer (wt %)	Catalyst	Time to Clear
1	5% $H_2O_2$	28 ppm Fe	90 seconds
2	5% $H_2O_2$ & 1% Oxone®	280 ppm Fe	70 seconds
3	Commercial Slurry - 5 wt % Ferric Nitrate		170 seconds

Excellent polishing performance was achieved using slurries 1 and 2. The slurries were observed to have high polishing rates on each of the metallization layers, resulting in a minimum time to clear the metallization. Both catalyst containing slurries exhibited superior performance in comparison to the commercially available slurry. Examination of the polished wafers with atomic force microscope demonstrated that the device wafers were successfully planarized, with acceptable low levels of erosion and dishing of stud and line features. Furthermore, the underlying PETEOS layer was smooth with no evidence of scratches or pits.

## EXAMPLE 3

This example demonstrates the enhancement of oxidizing agent longevity caused by adding various stabilizers to a chemical mechanical polishing slurry. Two chemical mechanical polishing slurries were evaluated. The first slurry consisted of 5.0 wt % silica, 0.02 wt % ferric nitrate•( $H_2O$ )<sub>9</sub> catalyst, 5.0 wt %  $H_2O_2$  oxidizing agent, the amount of stabilizer set forth in Table 7 below, and deionized water. The second slurry consisted of 5.0 wt % silica, 0.036 wt % ferric nitrate•( $H_2O$ )<sub>9</sub> catalyst, 6 or 8 wt %  $H_2O_2$  oxidizing agent, the amount of stabilizer set forth in Table 8 below, and deionized water. The silica used in both slurries is a fumed silica based dispersion manufactured by Cabot Corporation and sold under the trademark CAB-O-SPERSE®.

The slurries were prepared and applied to tungsten wafers according to the method of example 1. The slurries were then allowed to age for several days after which a known amount of the aged slurry was sampled and titrated with potassium permanganate to determine the amount of active peroxide remaining. The titration and polishing results are reported in Tables 7 and 8 below.

Table 7

Stabilizer	% hydrogen peroxide remaining after 8 days	W Polishing rate (Å/min)	Silica Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
1.1 equiv. phosphonic acid	94	670	90
4.9 equiv. phosphonic acid	93	1600	90
6.0 equiv. phthalic acid	91	2200	90
3-5 equiv. citric acid	72-89	2200	90
3-5 equiv. malonic acid	79-85	2500	90
None	0	4300	90

Table 8

Stabilizer	% hydrogen peroxide remaining after 6 days	W-polishing rate (Å/min)	Silica Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
1% adipic acid	76%	3451	150
0.5% adipic acid	84%	4054	150
1 equiv oxalic acid c			
5 equiv malonic acid	83%	3802	90

The results indicate that the hydrogen peroxide activity was maintained in each slurry that included a stabilizer in comparison to the slurry containing no stabilizer which had no hydrogen peroxide activity after 8 days. The polishing results are acceptable and demonstrate that stabilizers effect the catalyst efficiency of the slurry. Therefore, there is a balance between a chemically stable slurry and the high tungsten rates that are promoted by the catalyst/oxidizing agent combinations.

#### EXAMPLE 9

Tungsten wafers were polished according to the method of Example 1 using a slurry including an alumina abrasive. The alumina dispersion used in each slurry was W-A355 manufactured by Cabot Corporation. The slurry compositions tested and their polishing results are set forth in Table 9, below.

Table 9

Slurry	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt %)	Alumina (wt %)	ferric nitrate -(H <sub>3</sub> N) <sub>3</sub>	Stabilizer (wt %)	W Rate (A/min)
1	5.0%	3.0%	0.02%	None	566
2	5.0%	3.0%	0.02%	1% citric acid	1047
3	6.0%	3.0%	0.036%	0.091% Potassium Hydrogen Phthalate	1947
4	6.0%	3.0%	0.036%	0.1066% Tetrafluoro phthalate	2431
5	6.0%	3.0%	0.036%	0.0466% g Malonic Acid	2236

As illustrated from slurries 2-5 of Table 9, alumina, when combined with an oxidizing agent and a catalyst stabilizer complex, is effective in polishing a tungsten substrate.

While the present invention has been described by means of specific embodiments, it will be understood that modifications may be made without departing from the spirit of the invention. The scope of the invention is not to be considered as limited by the description of the invention set forth in the specification and examples, but rather as defined by the following claims.

For example, although the examples above have described the preparation of CMP slurries with metal catalysts, it is to be understood that non-metal catalysts having multiple oxidation states may be incorporated into useful CMP compositions and slurries of this invention.

## 1. Abstract

A chemical mechanical polishing precursor composition comprising at least one catalyst having multiple oxidation states, and at least one stabilizer, the composition being useful when admixed with an oxidizing agent prior to use to remove metal layers from a substrate. Also disclosed is a chemical mechanical polishing composition comprising an oxidizing agent and at least one catalyst having multiple oxidation sites, the composition being useful when combined with an abrasive or an abrasive pad to remove metal layers from a substrate.

## 2. Representative Drawing

None